

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

J. Phys. Chem.

# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ  
XXXV



~~Mr. Isard.~~  
~~Mr. Parkin.~~  
Dr. Cable.  
~~Mr. Sykes.~~  
~~Dr. Turke.~~  
Prof. Bray.  
~~Mr. Bates.~~  
Library.

ВЫПУСК 12

ДЕКАБРЬ

---

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР  
МОСКВА · 1961

# ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

*Редакционная коллегия:*

В. Я. АНОСОВ, К. В. АСТАХОВ, А. И. БРОДСКИЙ, Г. К. БОРЕСКОВ,  
Я. И. ГЕРАСИМОВ, С. В. ГОРБАЧЕВ, Г. С. ЖДАНОВ,  
Л. А. НИКОЛАЕВ, Н. Н. СЕМЕНОВ, А. Н. ТЕРЕНИН, А. Н. ФРУМКИН,  
К. В. ЧМУТОВ

*Главный редактор* Я. И. ГЕРАСИМОВ

*Заместители главного редактора:* С. В. ГОРБАЧЕВ, К. В. ЧМУТОВ

*Отв. секретарь* Л. А. НИКОЛАЕВ

## XXII СЪЕЗД КПСС И ЗАДАЧИ СОВЕТСКОЙ НАУКИ

Исторический XXII съезд КПСС наметил величественную Программу строительства коммунизма в нашей стране. В Программе важное место занимает развитие науки.

В отчетном докладе ЦК КПСС XXII съезду Н. С. Хрущев указал «...Коммунизм дает звания всем; в знаниях масс, в их высокой культуре он черпает силы и уверенность для успешного движения вперед!

Расцвет советской науки — яркое тому свидетельство. У нас более 350 тысяч научных работников. В стране около четырех тысяч научных учреждений, и, что особенно примечательно, за последние пять-шесть лет резко возросло число научных учреждений в союзных республиках»<sup>1</sup>.

Крупнейшие достижения советских ученых в разрешении глубоких проблем современной физики вывели советскую науку на первое место в области практического применения ядерной энергии и обеспечили выдающиеся успехи в разработке теоретических основ термоядерного синтеза.

Дружная работа громадного коллектива советских специалистов — физиков, химиков, биологов, инженеров и других — увенчалась грандиозной победой. Советский человек первым проник в глубины космоса; в этой победе героизм славных космонавтов — Юрия Гагарина и Германа Титова — гармонически сочетался с плодами напряженных работ целой армии советских ученых и научных организаций.

Перед советскими учеными стоит задача, четко сформулированная в Программе нашей партии. «Занять ведущее положение в мировой науке по всем основным направлениям». Ученые нашей страны имеют все необходимое для выполнения этой великой задачи. Наука в Советском Союзе опирается не только на совершенную экспериментальную технику и мощную материальную базу — наша наука вооружена передовой марксистско-ленинской теорией, и в этом в первую очередь следует видеть залог ее успехов.

---

<sup>1</sup> Н. С. Хрущев. Отчет Центрального Комитета Коммунистической партии Советского Союза XXII съезду партии. Госполитиздат, 1961, стр. 94.



Характернейшей чертой советской науки является теснейшее переплетение теоретических ветвей знания с исследованиями прикладного характера — неразрывная связь науки с производством. «Залог плодотворного развития науки — в неразрывной связи с созидательным трудом народа, практикой коммунистического строительства»<sup>2</sup>.

Этой цели служит и такое важное мероприятие, как создание Комитета по координации научно-исследовательских работ. Эта организация совместно с Академией наук и другими научными учреждениями анализирует основные научные проблемы, разрешая задачи, связанные с планированием и развитием тех или иных перспективных направлений.

Президент Академии наук Союза СССР М. В. Келдыш в своем выступлении на XXII съезде КПСС назвал некоторые фундаментальные вопросы науки, на которых концентрируется внимание советских ученых. Сюда относятся: исследования свойств плазмы, важные для энергетики будущего, изучение элементарных частиц высоких энергий, проблема физики твердого тела, широкое исследование радиоэлектроники, изучение законов квантовой радиофизики и ее интереснейших практических приложений, разработка физической теории пластичности и прочности твердых тел и другие.

Уже достигнуты крупные успехи в области металлургии, получены новые высокопрочные минералы, изготовлены искусственные алмазы и т. д. Быстро внедряются разнообразные методы автоматизации, широко применяются электронные вычислительные машины. Прогресс в области радиоэлектроники и математики открывает совершенно новые перспективы в управлении и планировании производства.

Совершенно исключительные возможности в химической индустрии открылись за последние десятилетия в связи с детальным изучением высокомолекулярных соединений и полимеров, на основе которых были созданы синтетические материалы. Инженер и химик, работая в тесном сотрудничестве, смогли создать огромное количество материалов, действуя по заданному плану и придавая этим материалам нужные свойства путем сознательного варьирования их молекулярной структуры. Успехи химии и физики полимеров, базирующиеся на работах крупнейших советских ученых Н. Н. Семенова, В. А. Каргина, С. С. Медведева и других, позволили от чисто эмпирических методов перейти к сознательной творческой работе направленной на удовлетворение запросов производства.

В настоящее время синтетические материалы проникли во все стороны нашей жизни, и без них не обходится ни космический корабль, ни арсенал технических средств хирурга, предназначенных для тончайших операций. Электротехника, радиоэлектроника, машиностроение требуют все новых и новых образцов синтетических материалов, обладающих строго определенными сочетаниями свойств.

<sup>2</sup> Программа КПСС. Изд-во «Правда», 1961, стр. 128.



Особенно ответственны задачи, стоящие перед химией и биохимией в области сельского хозяйства. Большого внимания заслуживают работы, направленные на повышение урожайности, в частности исследования действия микроэлементов и разработка рецептур микроудобрений.

Исключительный интерес представляют возможности выделения и получения в чистом виде высокоактивных биологических регуляторов, пример витамина  $B_{12}$ , и искусственное создание моделей ферментов.

В области регулирования химических процессов, лежащих в основе промышленных методов производства, предстоит разрешить много проблем, из которых можно указать на важнейшую проблему — поиски и внедрение эффективных катализаторов. Успех может быть обеспечен при тесной работе ученых, изучающих теоретические проблемы и практику катализа.

Крупнейшие задачи предстоит решить в области физико-химии биологических процессов. Этот круг вопросов с каждым годом привлекает все большее внимание ученых и требует исследования с различных теоретических позиций.

Большие задачи стоят перед советской электрохимией, успехи которой подготавливают базу для решения ряда новых производственных задач, в том числе задачи создания топливных элементов.

Новые интересные перспективы открываются перед советской наукой и в области термодинамики и термохимии, физико-химического анализа и молекулярной физики. Успехи в области фото-химии уже сейчас позволяют ставить проблему о рациональном использовании солнечной энергии для производственных целей. Достижения органической химии, в частности химии элементоорганических соединений, неразрывно связаны с разработкой эффективных методов химической индустрии ближайшего будущего. Советская наука успешно прокладывает новые пути в исследовании и освоении методов радиационной химии и методов использования изотопов.

Переплетение задач теории и практики оказалось особенно полезным и плодотворным в химиотерапии и изучении антибиотиков. В настоящее время в лабораториях советских физико-химиков ведутся энергичные поиски средств борьбы с различными заболеваниями, в том числе со злокачественными новообразованиями, и уже получены обнадеживающие результаты.

«Журнал физической химии», отражающий научно-исследовательскую работу научных учреждений и ученых Советского Союза, должен вместе с тем активно организовывать внимание научной общественности, пропагандируя разработку важнейших и наиболее перспективных направлений, отвечающих задачам строительства коммунизма в нашей стране. В связи с этим журнал подготовил план печатания обзорных обобщающих статей по соответствующей тематике и установил контакты с крупными специалистами и главами научных школ, имея в виду подготовку ими

обзорных статей. В ближайшее время предполагается публикация таких статей по вопросам физико-химии биологических процессов электрохимии, радиационной химии, интенсификации адсорбционных процессов по проблеме повышения уровня кинетической активности и др.

Редколлегия «Журнала физической химии» в полном сознании ответственности за решение стоящих перед нею задач приложит все усилия, чтобы доступными для научного журнала средствами способствовать успешной разработке важнейших проблем физической химии, тесно связанных с большими задачами народного хозяйства.

---









## 250 ЛЕТ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ М. В. ЛОМОНОСОВА

В 1961 г. советский народ, все прогрессивное человечество празднует 250-летие со дня рождения М. В. Ломоносова.

Отмечая эту знаменательную дату, ученые всего мира, работающие в различных областях науки, обращаются к далекому прошлому, к тому времени, когда в тумане отрывочных наблюдений и шатких гипотез только начинали вырисовываться контуры новых ветвей естествознания; они находят в трудах великого русского гения прообраз того, что составляет завоевание науки сегодняшнего дня. Действительно, М. В. Ломоносов был не только разносторонним ученым и прекрасным экспериментатором, он обладал способностью безошибочно находить пути, которые ведут к развитию и укреплению материалистического миропонимания и являются по существу единственно верными и плодотворными.

Уже в 1741 г. в «Элементах математической химии» М. В. Ломоносов изложил основы молекулярно-атомистической теории, правильно подметив качественное различие между атомами и их сочетаниями — молекулами. Логическим развитием этих идей явилась блестящая разработка кинетической теории газов, правильное понимание природы теплоты и ее связи с существованием абсолютного нуля. Открытие М. В. Ломоносовым универсального естественного закона сохранения вещества и движения является одним из поразительных и глубоких научных достижений. Закон сохранения массы вещества при химических реакциях, экспериментально установленный М. В. Ломоносовым, был в его трактовке одним из частных случаев этого закона.

М. В. Ломоносов является основоположником физической химии, которую он определяет как науку, объясняющую на основании положений опытной физики то, что происходит в смешанных телах при химических процессах.

В 1752 году М. В. Ломоносов читает курс физической химии в Академии наук и в 1754 году издает «Опыт физической химии». Стремление ввести в науку точные методы измерения сочетается в этом курсе с широкими и разнообразными теоретическими задачами. Современная физическая химия, несмотря на колоссальное число объектов ее исследований, совершенную технику и мощный математический аппарат, неразрывными связями связана с трудами М. В. Ломоносова.

Советские ученые гордятся тем, что работают для нашего народа, и предлагают миру М. В. Ломоносова и ныне смело прокладывающего новые пути к светлому коммунистическому завтра.

## ПРОХОЖДЕНИЕ ВЗРЫВА ГАЗООБРАЗНОГО ОЗОНА ЧЕРЕЗ КАПИЛЛЯРЫ

*В. В. Ястребов и О. И. Козуменко*

Результаты исследования свойств газообразного озона и его смесей с другими газами, полученные в предыдущих работах [1—3], а также в работах других исследователей [4—8], показывают, что газообразный озон выделяется среди большинства других взрывчатых газов своей высокой взрывной чувствительностью и легкостью распространения пламени в нем. Это еще раз подтверждается результатами исследования прохождения взрыва озона через капиллярные трубки, получаемые в настоящей работе.

Исследования передачи газовых взрывов через капилляры и узкие отверстия вообще немногочисленны; критический обзор их имеется в монографии Ю. Х. Шаулова [9]. Опыты обычно проводились таким образом, что газ поджигался в открытой, сообщающейся с атмосферой части аппаратуры; при этом давление в сгоревшем газе заметно не повышается и поэтому не оказывает влияния на явление передачи взрыва. В настоящей работе на примере озона исследован другой предельный случай, когда взрыв газа, находящегося в закрытом сосуде, передается по тонкой капиллярной трубке в другой закрытый сосуд с озоном.

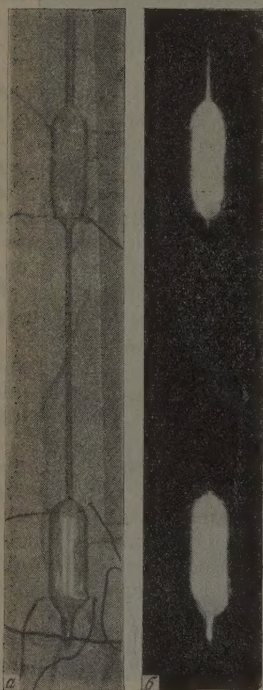


Рис. 1. *а* — прибор для изучения передачи взрыва газообразного озона через капилляры; *б* — вспышка газа в приборе (взрыв передается в нижнюю колбу)

### Экспериментальная часть

**Методика.** Прибор представлял собою две цилиндрические колбы, соединенные капилляром длиной 20 см (рис. 1); одна из них, верхняя, соединялась через кран с установкой для получения чистого газообразного озона. Перед опытом прибор эвакуировался при помощи масляного насоса, а затем наполнялся озоном. Ввиду того, что на результаты опытов влияла даже небольшая примесь кислорода, прибор до опыта в большинстве случаев промывался чистым озоном. Озон поджигался в одной из колбочек при помощи искры, генерируемой прибором, описанным в статье [2]. О прохождении взрыва можно судить по свету пламени во второй колбочке и по величине возрастания давления в приборе; прирост давления был меньше, если взрыв не передавался. Опыты проводились с трубками внутреннего диаметра от 0,216 до 2,40 мм при давлениях озона до 300 мм рт. ст.

**Условия прохождения взрыва через капилляры.** Передача взрыва через капилляр происходит только при достаточно больших давлениях озона. В таблице приведены в качестве примера результаты опытов с капилляром диаметром 0,222 мм; для каждого значения давления приведено число отрицательных опытов (—), в которых



## Результаты опытов с капилляром 0,222 мм при 20°

| $p$<br>мм рт. ст. | - | + | $p$<br>мм рт. ст. | - | + | $p$<br>мм рт. ст. | - | +  | $p$<br>мм рт. ст. | - | + |
|-------------------|---|---|-------------------|---|---|-------------------|---|----|-------------------|---|---|
| 103               | 1 | 0 | 124               | 3 | 1 | 136               | 5 | 5  | 148               | 0 | 1 |
| 107               | 1 | 0 | 125               | 7 | 3 | 137               | 3 | 13 | 149               | 0 | 3 |
| 111               | 1 | 0 | 126               | 1 | 0 | 138               | 7 | 8  | 150               | 0 | 5 |
| 112               | 1 | 0 | 127               | 6 | 2 | 139               | 3 | 5  | 151               | 0 | 3 |
| 115               | 3 | 0 | 128               | 8 | 1 | 140               | 7 | 13 | 152               | 0 | 1 |
| 117               | 3 | 0 | 129               | 9 | 6 | 141               | 7 | 11 | 153               | 1 | 1 |
| 118               | 3 | 1 | 130               | 8 | 8 | 142               | 2 | 7  | 155               | 0 | 2 |
| 119               | 4 | 0 | 131               | 2 | 8 | 143               | 2 | 8  | 159               | 0 | 1 |
| 120               | 3 | 0 | 132               | 5 | 9 | 144               | 1 | 4  | 161               | 0 | 1 |
| 121               | 3 | 3 | 133               | 3 | 6 | 145               | 1 | 6  | 167               | 0 | 1 |
| 122               | 3 | 3 | 134               | 1 | 3 | 146               | 0 | 1  | 172               | 0 | 1 |
| 123               | 7 | 1 | 135               | 6 | 6 | 142               | 0 | 2  |                   |   |   |

передачи взрыва не наблюдалось, и число положительных опытов (+), в которых имела место передача взрыва во вторую колбочку. Из таблицы видно, что существует довольно большая область давлений, в которой передача взрыва может иметь или не иметь место с некоторой вероятностью. То же время имеется, очевидно, наиболее вероятное значение давления, при котором взрыв начинает проходить через капилляр и которое можно назвать критическим давлением  $p_{гр}$ . Оно вычисляется по формуле

$$p_{гр} = p_{мин} + \Delta p \frac{\bar{n}}{n} = p_{макс} - \Delta p \frac{+n}{n},$$

где  $\Delta p$  — интервал разброса в мм рт. ст.,  $p_{мин}$  и  $p_{макс}$  — его границы,  $n$  — число опытов, попадающих в этот интервал давлений,  $\bar{n}$  — число отрицательных опытов,  $+n$  — число положительных опытов в том же интервале. Значение  $p_{гр}$ , вычисляемое по такой формуле, мало зависит от выбора  $p_{мин}$  и  $p_{макс}$ , который по необходимости делается с некоторой произвольностью.

Значения  $p_{гр}$  для разных капилляров представлены на рис. 2, каждая точка которого получена из большого числа опытов. Если не считать одной выпавшей точки, то выявляется приблизительно линейная зависимость  $p_{гр}$  от обратной величины диаметра капилляра:  $p_{гр} = K/D$ , где  $K = 30$ ,  $p_{гр}$  выражено в мм рт. ст., а  $D$  — в мм. Линейная зависимость рушется только при  $D > 1$  мм (при  $1/D < 1$  мм<sup>-1</sup>). Скорости передачи взрыва. С целью выяснения механизма передачи взрыва через капилляры были измерены скорости передачи взрыва методом фоторегистрации.

Первоначально была сделана попытка измерения скорости процесса путем использования электрической проводимости пламени. Для этого в верхней и нижней колбках ближе к капилляру вплавлялись платиновые проволоки (видны на рис. 1, а), образующие внутри колбы промежутки в 2—3 мм. К проволокам подводилось постоянное напряжение в несколько десятков вольт. При прохождении фронта пламени газ ионизировался и в цепи, которая ранее была разомкнута газовым промежутком, появлялся электрический ток; появление последнего регистрировалось при помощи двухканального осциллографа со ждущей разверткой (ОК-17 М).

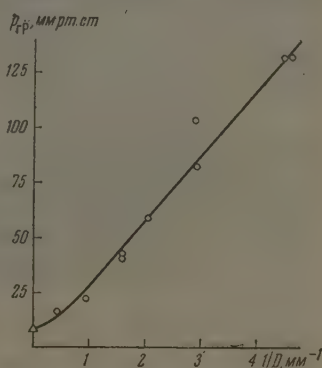


Рис. 2. Зависимость критического давления от обратной величины диаметра капилляров (треугольником отмечено критическое давление озона для распространения взрыва в широких сосудах [2])

Такой метод оказался неудобным, так как проводимость газа при прохождении пламени нарастала лишь постепенно и далее менялась, многократно проходя через минимумы и максимумы, что затрудняло фиксацию времени прохождения. Вследствие этого был использован фотографический метод изучения процесса. Изображение прибора фокусировалось на движущуюся пленку фоторегистратора с вращающимся барабаном, обеспечивающим линейную скорость движения фотопленки в  $59,2 \text{ м/сек.}$

Типичные фотографии приведены на рис. 3. Фотоснимки, полученные при помощи фоторегистратора, показывают, что при достаточно больших давлениях взрыв передается через капилляр с очень большими скоростями — до  $1800 \text{ м/сек.}$  таким образом, в условиях опытов имеет место прохождение детонационных волн по капиллярам.

Так, на рис. 3а, можно видеть, что при давлении  $264 \text{ мм рт. ст.}$  в верхней колбе (верхняя полоса на снимке) сразу после поджигания образуется взрывная волна, распространяющаяся со скоростью  $\sim 1800 \text{ м/сек.}$ , что значительно превышает скорость звука в продуктах сгорания (не более  $760\text{—}850 \text{ м/сек.}^*)$  и близко к скорости детонации газообразного озона в широких трубках ( $1863 \text{ м/сек.}$ ), определенной Стренгом и сотр. [8]. Движение волны по капилляру непосредственно наблюдать не удастся, так как свечение очень слабое, хотя разложение озона в нем, очевидно, также имеет место. В нижней колбе (нижняя полоса на снимке) ударная волна также образуется в самой верхней части колбы и распространяется приблизительно с той же скоростью, что и в верхней колбе. След пламени в нижней колбе лежит на продолжении следа пламени верхней колбы; это свидетельствует о том, что в капилляре взрывная волна распространяется приблизительно с той же скоростью, как и в широких колбах, — близкой к детонационной.

Снимок позволяет видеть, что ударные волны в обеих колбах отражаются у их концов, многократно проходя по всей высоте колбы и оставляя зигзагообразный след на фотографии. Видно также постепенное убывание скорости волны после каждого прохождения ее по колбе.

При более низких давлениях скорость детонации в колбах остается равной  $1800 \text{ м/сек}$  (рис. 3,б), но образование детонационной волны в нижней колбе происходит с большой задержкой, о чем свидетельствует увеличение расстояния по горизонтали между началами верхней и нижней полос. По-видимому, детонационная волна разрушается при выходе из капилляра в нижнюю колбу, хотя горение продолжает распространяться с небольшой скоростью; только у нижнего закрытого конца колбы давление повышается до величины, достаточной для образования детонационной волны. При низких давлениях даже в верхней колбе детонационная волна образуется не вблизи точки зажигания, а у нижнего, почти закрытого конца колбы (рис. 3,в).

При фотографировании спектра пламени в колбах наблюдались только линии натрия. Дублет D натрия был четко виден на снимке спектра от однократной вспышки; при съемке на одну пленку 30—40 последовательных вспышек яркость дублета соответственно увеличивалась, однако других линий, не собственных натрия, все же наблюдать не удавалось. Таким образом, свечение при вспышке озона в наших опытах было вторичным эффектом и наблюдалось в результате возбуждения линий натрия, попадающего со следами различных загрязнений, действием высокой температуры, когда разложение озона в основном закончилось. В ударной волне температура повышена, поэтому ее прохождение может многократно вызывать свечение даже при отсутствии в газе неразложившегося озона.<sup>3)</sup>

### Выводы

Исследованы условия прохождения взрыва газообразного озона через капиллярные трубки длиной  $20 \text{ см}$  в закрытой аппаратуре при низких давлениях газа (до  $300 \text{ мм рт. ст.}$ ). Установлено, что взрыв передается через

\* Вычислено по известной формуле  $U = \sqrt{RT\gamma/M}$  для температур  $2677^\circ\text{K}$  [6] и  $3340^\circ\text{K}$  [8], развивающихся при сгорании озона соответственно при постоянном объеме и в детонационной волне

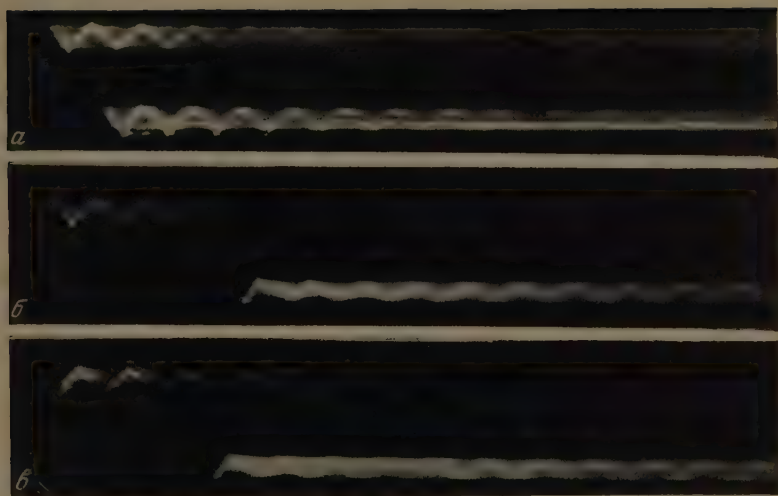


Рис. 3. Фоторегистрограммы передачи взрыва из верхней колбы в нижнюю для капилляра диаметром 0,799 мм: а —  $p = 264$  мм рт. ст.; б —  $p = 139$  мм рт. ст.; в —  $p = 136$  мм рт. ст.





капилляр только при давлениях газа выше некоторой граничной величины  $p_{гр}$ . При одинаковых размерах прибора имеет место приблизительно линейная зависимость  $p_{гр}$  от обратной величины диаметра капилляра. Показано, что процесс передачи взрыва через капилляр связан с распространением детонационных волн, движущихся по капилляру со скоростью ~1800 м/сек. При давлении 264 мм рт. ст. детонационная волна беспрепятственно проходит через капилляр диаметром 0,799 мм. При меньших давлениях наблюдается разрушение детонационной волны при выходе из капилляра и повторное образование ее с некоторой задержкой.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила  
17.XI.1959

#### ЛИТЕРАТУРА

- В. В. Ястребов, Н. П. Кобозев, Ж. физ. химии, 33, 649, 1959.  
В. В. Ястребов, Н. П. Кобозев, Ж. физ. химии, 33, 1701, 1959.  
В. В. Ястребов, Ж. физ. химии, 34, 46, 1960.  
G. A. Cook, E. Spadinger, A. D. Kiffer, Ch. V. Klumpp, Ind. Eng. Chem., 48, 736, 1956.  
G. M. Platz, C. K. Hersh, Ind. Eng. Chem., 48, 742, 1956.  
A. G. Streng, A. V. Grosse, J. Chem. Phys., 25, 1517, 1957.  
С. А. Каменецкая, С. Я. Пшежецкий, Ж. физ. химии, 32, 1122, 1958.  
A. G. Streng, C. S. Stokes, L. A. Streng, J. Chem. Phys., 29, 458, 1958.  
Ю. Х. Шаулов, Распространение пламени через пористые среды. Изд-во АН АзССР, 1954.

#### PASSAGE OF GASEOUS OZONE DETONATION THROUGH A CAPILLARY

V. V. Yastrebov and O. I. Kozunenko (Moscow)

#### Summary

The conditions for the passage of gaseous ozone detonation through capillaries 20 cm long under hermetic conditions and low gas pressures (up to 300 mm Hg) have been investigated. It has been found that the explosion is passed along the capillary only at gas pressures above a certain limiting value ( $P_{lim}$ ). For the same dimensions of the apparatus there is an approximately linear dependence between  $P_{lim}$  and the reciprocal diameter of the capillary. It has been shown that propagation of the explosion is connected with the propagation of detonation waves moving through the capillary at the rate of about 1800 m/sec. At 264 mm Hg pressures the detonation wave passes without hindrance through a capillary of diameter 0.799 mm. At lower pressures the wave is disintegrated on coming out of the capillary and its regeneration is somewhat delayed.

## ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВЫДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА НА СЕРЕБРЯНОМ ЭЛЕКТРОДЕ ПРИ ПОМОЩИ ИЗОТОПА КИСЛОРОДА $O^{18}$

*К. И. Розенталь и В. И. Веселовский*

В процессе анодной поляризации на Ag-электрод образуются объемные и поверхностные кислородные соединения серебра [1, 2] при потенциалах 1,2 в — типа  $Ag_2O$  и 1,4 в — типа  $Ag_2O_2$  ( $AgO$ ). Таким образом, электрохимическое выделение кислорода (выше 1,6 в) происходит на уже окисленной поверхности серебра.

В более ранних работах, посвященных исследованию электрохимических [3] и фотоэлектрохимических [4] характеристик Ag-электрода в анодной области, было высказано предположение, что выделение кислорода происходит через образование и распад высших кислородных соединений серебра. Согласно новым данным и теоретическим представлениям, развитым в работе А. А. Яковлевой, Т. И. Борисовой и В. И. Веселовского [5], стадией, определяющей скорость указанного процесса, является взаимодействие хемосорбированного кислорода (окисла) с разряжающимся гидроксильным ионом под действием электрического поля.

В настоящей работе была поставлена задача: экспериментально подтвердить данный механизм реакции при помощи метода меченых атомов с применением тяжелого изотопа кислорода  $O^{18}$ , разработанного авторами ранее при изучении механизма той же реакции на Pt-электрод [6]. Идея применения этого метода заключается в том, что кислород объемных соединений серебра «помечается» изотопом кислорода  $O^{18}$ , затем его появление фиксируется при анализе первых порций газообразного кислорода, электрохимически выделенного на таком электроде при электролизе растворов, не обогащенных изотопом кислорода  $O^{18}$ . Этим методом в работе [7] было исследовано влияние природы окислов металлов на фракционирование изотопов кислорода при электролизе. Используя в качестве анодов окислы  $Ag_2O_2$ ,  $PbO_2$  и  $MnO_2$ , обогащенные изотопом  $O^{18}$  в [7], найдено, что изотопный состав кислорода, выделенного из щелочных растворов, не является производным изотопного состава окислов. Однако, объясняя полученный результат наличием обмена кислородными атомами между окислами металлов и растворителем, авторы не отрицают возможности участия окислов серебра в реакции выделения кислорода.

### Экспериментальная часть

**Методика.** Опыты проводились в двух одинаковых стеклянных приборах (рис. 1), один из которых наполнялся раствором 1N KOH, обогащенным изотопом кислорода  $O^{18}$ , другой — обычным 1N KOH. Приборы состояли из трех отделений, в которых помещался испытуемый Ag-электрод 1, вспомогательный Pt-электрод 2 и электрод сравнения 3. В качестве последнего использовалась Pd-жесть, насыщенная водородом в том же растворе. Объем раствора в анодном пространстве не превышал 3—4 см<sup>3</sup>. Испытуемым электродом служила свернутая рулоном пластинка Ag-жести толщиной 0,1 мм и видимой поверхности 31 см<sup>2</sup>. Перед опытом поверхность серебра подвергалась химической обработке раствором 4N  $NH_4OH$  для удаления имеющихся на ней окислов, затем механически зачищалась и полировалась стеклянным порошком. После этого электрод обезжиривался в кипящем растворе 4N KOH, промывался в горячей бидистиллированной воде, сушился при 70° и помещался в ячейку, напол-



енцию 1N KOH, обогащенным изотопом кислорода  $O^{18}$ , в которой предварительно поочередно анодно-катодно поляризовался в интервале потенциалов 0—1,2 в течение 30 мин. Подготовленный таким образом электрод подвергался анодной поляризации при постоянном потенциале в течение 6—7 час. Потенциалы поляризации были соответственно равны 1,23—1,24 в (образование оксида  $Ag_2O$ ) и 1,55 в (образование оксида  $Ag_2O_2$ ). Количество образовавшегося  $Ag_2O$  определялось по количеству пропущенного электричества,  $Ag_2O_2$  — по величине задержки на катодной кривой зарядки. Снятой при условиях проведения опыта. Параллельно, в аналогичной ячейке, раствор 1N KOH насыщался азотом, а ампулы, предназначенные для отбора проб газообразного кислорода, обезгаживались в вакууме. Все опыты проводились при постоянной температуре 20° (средняя часть ячейки (рис. 1) имела «рубашку», соединенную с ультратермостатом).

После прекращения анодной поляризации испытуемый электрод вынимался из ячейки, быстро (за 30 сек.), тщательно промывался в проточной бидистиллированной воде и обычном растворе 1N KOH и помещался в атмосферу азота во вторую ячейку. Анодные потенциалы электрода при поляризации соответственно равнялись 1,16—1,17 в и 1,4—1,46 в. Через заданное время на электроде выделялся газообразный кислород при потенциале 1,9—2,0 в, первые пять порций которого, объемом 1 см<sup>3</sup> каждая, собирались над раствором при атмосферном давлении и затем передавались в ампулы, предварительно обезгаженные в вакууме. При этих же условиях отбиралась стандартная порция газа. Ампулы с пробами анализировались на масс-спектрометре типа МИ1301. Точность анализа составляла 1—2%.

Нами была также исследована скорость реакции обмена кислородными атомами оксидов серебра и водой в процессе электролиза и вне его. С этой целью Ag-электрод, покрытый соответствующим оксидом, в который был введен изотоп  $O^{18}$ , находился на определенное время в пробирку с обычным раствором щелочи (0,5—0,9 г/л<sup>3</sup>). Появление  $O^{18}$  в последнем фиксировалось масс-спектрометрическим анализом пробы газообразного кислорода, выделенного при электролизе этого раствора в микроэлектролизере на Pt-аноде. Одновременно во второй ячейке, как было описано выше, на Ag-электроде выделяли первые пять проб кислорода, которые также анализировались масс-спектрометрически. Таким образом, измерив зависимость количества атомов  $O^{18}$ , перешедших с поверхности серебра в воду и в газообразный кислород, во времени, и зная общее количество атомов  $O^{18}$ , введенных в поверхность, можно было рассчитать скорость обмена.

### Обсуждение результатов

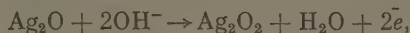
Результаты опыта об участии оксидов серебра в реакции электрохимического выделения кислорода в щелочи представлены в табл. 1 (система  $Ag_2O$  — раствор,  $\phi_0 = 1,17$  в (после выключения поляризации), 2 (система  $Ag|Ag_2O|Ag_2O_2$  — раствор,  $\phi_0 = 1,45$  — 1,46 в) и рис. 2. Все опыты были проведены с водой, обогащенной тяжелым изотопом кислорода  $O^{18}$  на 19%.

Таблица 1

| $Ag_2O_2$ ,<br>г-мол·10 <sup>3</sup> | Время   | Содержание $O^{18}$ в пробах газообразного кислорода, % |       |       |       | Содержание $O^{18}$<br>в стандартной<br>пробе, % |
|--------------------------------------|---------|---|-------|-------|-------|--|
|                                      |         | 1   | 2     | 3     | 4     |  |
| 5,2                                  | 1 мин.  | 0,220   | 0,205 | 0,196 | —     | 0,196  |
| 8,4                                  | »       | 0,215   | 0,208 | 0,200 | 0,192 | 0,192  |
| 6,6                                  | »       | 0,234   | 0,213 | 0,202 | —     | 0,202  |
| 8,4                                  | 18 час. | 0,239   | 0,222 | 0,205 | 0,202 | 0,199  |
| 8,4                                  | 30 »    | 0,223   | 0,218 | 0,214 | 0,210 | 0,203  |
| 5,9                                  | 42 »    | 0,224   | 0,220 | 0,216 | 0,202 | 0,202  |

Из табл. 1 видно, что изотопный состав газообразного кислорода практически не зависит от изотопного состава нижшего оксида серебра  $Ag_2O$ .

Объяснить это можно тем, что при потенциалах выделения  $O_2$  закись серебра  $Ag_2O$ , согласно реакции



очень быстро окисляется до окиси  $Ag_2O_2$ , при этом, по нашим данным, только  $\sim 0,3\%$  всех атомов  $O^{18}$  успевает перейти из  $Ag_2O$  в  $Ag_2O_2$ , а следовательно, может быть обнаружено в  $O_2$ .

В случае окисла  $Ag_2O_2$  (см. табл. 2) изотоп  $O^{18}$ , введенный в окисел при  $\varphi = 1,55$  в, обнаруживается в первых порциях кислорода, выделенного на

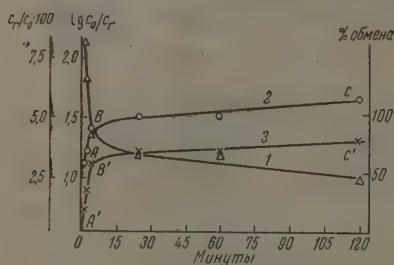


Рис. 2. Система  $Ag[Ag_2O]Ag_2O_2^*$  — 1 N KOH. Зависимость от времени: 1 — доли атомов  $O^{18}$ , перешедших с поверхности окисла в газообразный кислород; 2 —  $\lg(c_0/c_r)$ ; 3 — процент обмена кислородными атомами между  $Ag_2O_2^*$  и  $H_2O$  в процессе электролиза при условии  $c_r = c_0/10$  при  $t = 0$

атом электрода при электролизе в обычном растворе 1 N KOH. Число атомов  $O^{18}$ , найденных в газообразном кислороде, составляет  $\sim 8\%$  от числа атомов  $O^{18}$ , введенных в окисел (если время отбора проб газа равно 1—2 мин.). Таким образом, полученный результат не согласуется с данными [7].

Таблица 2

| Ag <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ,<br>г-проб · 10 <sup>3</sup> | Время  | Содержание O <sup>18</sup> в пробах газообразного кислорода, % |       |       |       |       | Содержание<br>O <sup>18</sup> в стандарт-<br>ной пробе, % |
|--|--------|--|-------|-------|-------|-------|---|
|  |        | 1  | 2     | 3     | 4     | 5     |   |
| 5,3  | 1 мин. | 0,578  | 0,430 | 0,318 | 0,277 | 0,260 | 0,199   |
| 5,0  | 2,5 »  | 0,465  | 0,380 | 0,310 | 0,273 | 0,245 | 0,199   |
| 5,3  | 4,5 »  | 0,385  | 0,330 | 0,265 | 0,244 | 0,236 | 0,199   |
| 5,9  | 25 »   | 0,365  | 0,321 | 0,275 | 0,246 | 0,213 | 0,201   |
| 4,8  | 1 час. | 0,324  | 0,305 | 0,256 | 0,231 | 0,212 | 0,199   |
| 7,2  | 2 »    | 0,337  | 0,291 | 0,252 | 0,228 | 0,218 | 0,197   |
| 5,5  | 4 »    | 0,268  | 0,265 | 0,243 | 0,227 | 0,223 | 0,200   |
| 5,2  | 9 »    | 0,244  | 0,239 | 0,234 | 0,223 | 0,212 | 0,201   |
| 4,9  | 18 »   | 0,220  | 0,213 | 0,210 | 0,205 | 0,195 | 0,195   |

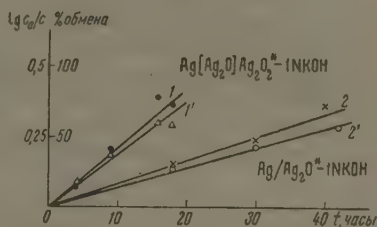
На рис. 2 кривой 1 изображена зависимость доли атомов  $O^{18}$  (в % с поправкой на стандарт), перешедших с поверхности окисла  $Ag_2O_2^*$  в газообразный кислород, от времени (время между выключением поляризации Ag-электрода в растворе, содержащем изотоп  $O^{18}$ , и отбором проб кислорода при электролизе обычного раствора).

Кривая 2 рис. 2 показывает изменение логарифма отношения числа атомов  $O^{18}$ , введенных в окисел  $c_0$ , к числу атомов  $O^{18}$ , собранных в газе  $c_r$  со временем. На кривой имеются два резко выраженных линейных участка AB и BC. Продолжение участка AB до пересечения с осью ординат в точке D дает значение  $\lg(c_0/c_r) = 1$  при  $t = 0$ , когда обмен равен нулю. Отсюда следует, что в условиях проведения опыта в газообразном кислороде может быть обнаружено только 10% всего количества атомов  $O^{18}$ , введенных в окисел. Действительно, при электрохимическом выделении кислорода (1,9 — 2,0 в) в обычном растворе испытуемый электрод покрывается свежесформованными окислами, уже не обогащенными изотопом  $O^{18}$ ,

следствие этого в газообразный кислород могут, очевидно, попадать только те атомы  $O^{18}$ , которые находятся в верхних слоях поверхности электрода. Этим, по-видимому, объясняется полученное в наших опытах максимальное обогащение изотопом  $O^{18}$  первых проб газообразного кислорода, равное  $\sim 8\%$ . Однако для полного анализа полученных результатов необходимо учитывать наличие реакции обмена между кислородными атомами окислов и воды.

Кривая 3 рис. 2 характеризует изменение процента обмена кислородными атомами между  $Ag_2O_2$  и  $H_2O$  со временем в процессе электролиза

Рис. 3. Зависимости процента обмена между кислородными атомами окислов и воды, и  $\lg(c_0/c)$  от времени, измеренные вне электролиза для систем: 1 и 1' —  $Ag|Ag_2O|Ag_2O_2^* - 1N KOH$ ; 2 и 2' —  $Ag|Ag_2O^* - 1N KOH$



и условии, что  $c_T = c_0 / 10$  при  $t = 0$ . По форме она аналогична кривой 2. Первые 5 мин. (участок  $A'B'$ ) обмен достигает приблизительно 60%, а так как за последующие 2 часа (участок  $B'C'$ ) он изменяется всего на 10%. Последнее, по всей вероятности, определяется, с одной стороны, прочением связи кислородных атомов с поверхностью серебра с течением времени, с другой — диффузией кислородных атомов из более глубоких слоев окисла.

В табл. 3 и на рис. 3 даны зависимости процента обмена между кислородными атомами окислов и воды и  $\lg(c_0/c)$  ( $c$  — число атомов  $O^{18}$  в поверхности в момент времени  $t$ ) от времени для систем  $Ag|Ag_2O|Ag_2O_2^* - KOH$  (кривые 1 и 1') и  $Ag|Ag_2O^* - 1N KOH$  (кривые 2 и 2'),

Таблица 3

| Вид окисла | Количество окисла, г-векс $\cdot 10^4$ | Время, час. | Объем воды, см <sup>3</sup> | Содержание $O^{18}$ в $H_2O$ , % | Содержание $O^{18}$ в стандартной пробе, % | % обмена $\frac{c_{H_2O}}{c_0} \cdot 100$ | Константа скорости, сек <sup>-1</sup> $\cdot 10^4$ |
|------------|--|-------------|-----------------------------|----------------------------------|--|---|--|
| $Ag_2O_2$  | 1,14                                   | 4           | 0,7                         | 0,204                            | 0,200                                      | 15  | 1,09   |
| То же      | 1,25                                   | 9           | 0,5                         | 0,217                            | 0,201                                      | 38  | 1,45   |
| » »        | 1,03                                   | 16          | 0,75                        | 1,211                            | 0,197                                      | 60  | 1,60   |
| » »        | 1,65                                   | 18          | 0,9                         | 0,213                            | 0,195                                      | 57  | 1,30   |
| $Ag_2O$    | 0,84                                   | 18          | 0,55                        | 0,206                            | 0,199                                      | 27  | 0,49   |
| То же      | 0,84                                   | 30          | 0,55                        | 0,213                            | 0,203                                      | 42  | 0,51   |
| » »        | 0,6                                    | 42          | 0,55                        | 0,212                            | 0,202                                      | 57  | 0,55   |

измеренные вне электролиза непосредственно по обогащению воды изотопом  $O^{18}$ . Линейное изменение  $\lg(c_0/c)$  со временем свидетельствует о том, что обе реакции протекают по уравнению кинетики первого порядка, причем скорость первой ( $Ag_2O_2^* - H_2O$  в три раза больше второй ( $Ag_2O^* - H_2O$ )). Это указывает на более прочную связь кислорода с серебром в окисле  $Ag_2O_2$  по сравнению с окислом  $Ag_2O$ .

Как показали опыты, скорость реакции обмена в случае окисла  $Ag_2O_2$  значительно увеличивается при наличии реакции выделения кислорода из электролита. Так, по данным рис. 3, ток обмена вне электролиза равен  $\sim 10^{-6}$  а/см<sup>2</sup>, тогда как в процессе электролиза (рис. 2, кривая 1, участок  $AB$ ) он увеличивается на два порядка и становится равным  $\sim 10^{-4}$  а/см<sup>2</sup>. Очевидно,

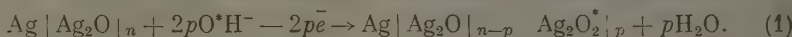


в процессе электролиза прочность связи кислорода с серебром в окисле  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  становится меньше, он делается более лабильным, легко переходит в еще более неустойчивый окисел  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  перекисного характера, вследствие чего в реакцию обмена получают возможность вступать атомы кислорода более глубоких слоев окисла и скорость обмена увеличивается.

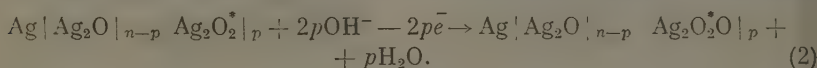
В настоящем исследовании установлено участие высшего окисла серебра  $\text{Ag}_2\text{O}_2$ , сообщающего после выключения поляризации электроду потенциал, равный 1,4—1,45 в, в реакции электрохимического выделения кислорода. Таким образом, получено экспериментальное подтверждение механизма этой реакции, предложенного в работе [5].

На основании приведенных данных можно предположить, что электрохимическое выделение  $\text{O}_2$  на Ag-электроде протекает по следующей схеме.

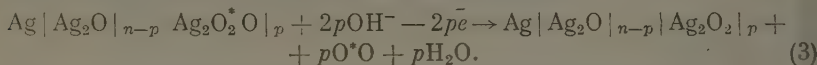
1. Образование на поверхности Ag-электрода окислов серебра:



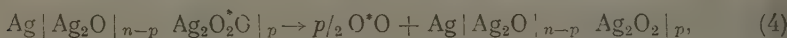
2. Дальнейшее окисление поверхности с образованием хемосорбированного кислорода или неустойчивого окисла  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  перекисного характера:



3. Взаимодействие хемосорбированного кислорода (окисла) с разряжающимися гидроксильными ионами, определяющее суммарную скорость процесса выделения  $\text{O}_2$  на серебре и соответствующее так называемому электрохимическому механизму перенапряжения:



При этом не исключается возможность протекания реакции



которая отвечает рекомбинационному механизму перенапряжения. К сожалению, использованный метод при отсутствии воды, обогащенной  $\text{O}^{18}$  на 100%, и учете большой скорости обмена кислородными атомами между  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в процессе электролиза не позволяет обнаружить различие в механизме выделения  $\text{O}_2$  по реакциям (3) и (4). Однако наиболее вероятным является электрохимический механизм, если учесть совокупность всех данных, полученных как по перенапряжению кислорода на серебре, так и по состоянию поверхности анодно-поляризованного Ag-электрода.

### Выводы

1. Методом меченых атомов при помощи изотопа кислорода  $\text{O}^{18}$  выяснена роль окислов серебра  $\text{Ag}_2\text{O}$  и  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  в реакции электрохимического выделения кислорода.

2. Установлено участие высшего окисла серебра  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  ( $\varphi_0 = 1,4 - 1,45$  в) в исследуемой реакции.

3. Предложен механизм выделения  $\text{O}_2$  на окисно-серебряном электроде, учитывающий участие высших кислородных соединений серебра в этом процессе.

4. Измерена скорость реакции обмена между кислородными атомами окислов серебра и воды. Показано, что скорость обмена в случае окисла  $\text{Ag}_2\text{O}_2$  значительно увеличивается при наличии реакции выделения  $\text{O}_2$  на нем. Величина тока обмена возрастает с  $\sim 10^{-6}$  до  $\sim 10^{-4}$  а/см<sup>2</sup>.

## ЛИТЕРАТУРА

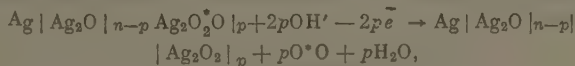
- В. И. Веселовский, Ж. физ. химии, **13**, 1543, 1939.  
 А. А. Раков, Дис., Физико-химический ин-т им. Л. Я. Карпова, 1946.  
 Т. И. Борисова и В. И. Веселовский, Ж. физ. химии, **27**, 1195, 1953.  
 В. И. Веселовский, Ж. физ. химии, **15**, 145, 1941; **22**, 1302, 1948.  
 В. И. Веселовский, Тр. IV совещания по электрохимии, Изд-во АН СССР, 1959, 241.  
 К. И. Розенталь и В. И. Веселовский, Докл. АН СССР, **111**, 637, 1956.  
 M. Anbar, H. Taube, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 3252, 1956.

THE MECHANISM OF OXYGEN EVOLUTION ON A SILVER ELECTRODE  
 INVESTIGATED WITH THE AID OF THE O<sup>18</sup> OXYGEN ISOTOPE

K. I. Rosental' and V. I. Veselovskii (Moscow)

## S u m m a r y

The tracer method using the O<sup>18</sup> oxygen isotope has been employed to investigate the part played by silver oxides Ag<sub>2</sub>O and Ag<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the electrochemical evolution of oxygen. It has been found that the higher oxide Ag<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $\varphi_0 = 1.4 - 1.45$  v.) takes part in the reaction. A mechanism for the evolution of oxygen on the oxide — silver electrode has been suggested, according to which the most probable rate-controlling stage of the reaction is



corresponding to the so-called electrochemical mechanism of overvoltage. The rate of oxygen atom exchange between silver oxides and water has been measured. The rate of change in the case of Ag<sub>2</sub>O<sub>2</sub> has been shown to considerably increase during oxygen evolution on the latter. The value of the exchange current rises from  $\sim 10^{-6}$  a/cm<sup>2</sup> to  $\sim 10^{-4}$  a/cm<sup>2</sup>.

## ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД НИТРОЭФИРОВ

## III. ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД ПЕНТАЭРИТРИТТЕТРАНИТРАТА

К. К. Андреев и Б. И. Кайдымов

Тетранитрат пентаэритрита (тэн) является практически единственным нитроэфиром, получившим за рубежом применение для снаряжения некоторых боеприпасов, капсулей-детонаторов и детонирующего шнура. Одним из существенных свойств тэна является его высокая сравнительно с другими нитроэфирами, химическая стойкость. Причины этой повышенной стойкости не установлены. Некоторые исследователи [1] связывали ее с более высокой, чем у других нитроэфиров, симметрией молекулы тэна.

Другая особенность тэна, которая привлекала внимание исследователей, заключается в следующем. Для понижения чувствительности к механическим воздействиям иногда целесообразно применять тэн не в чистом виде, а в сплаве с тротилом. Неожиданным образом опыты показали, что добавление тротила, а также других нитросоединений сильно снижает стойкость тэна [2].

Настоящая работа имела целью изучить распад тэна при различных условиях его течения, а также влияние некоторых добавок с тем, чтобы попытаться дать объяснение указанным выше особенностям данного взрывчатого вещества.

## Экспериментальная часть

Для опытов применялся тэн, дважды перекристаллизованный из ацетона охлаждением, с температурой плавления  $141,3^\circ$ . Размер кристаллов был меньше 1 мм. Изучение распада проводилось манометрическим методом с применением стеклянного манометра типа Бурдона, описанным в первом сообщении [3].

Распад тэна в расплаве. Температура плавления тэна  $141^\circ$ ; для возможности сопоставления тэна по характеру и скорости распада с другими нитроэфирами, температура плавления которых гораздо ниже, целесообразно было проводить опыты по разложению выше температуры плавления тэна, т. е. с его расплавом. По обычной неавтоматизированной методике это можно осуществить в интервале температур от  $145$  до  $171^\circ$ . При более высоких температурах разложение идет слишком быстро и период полураспада становится соизмеримым со временем прогрева сосуда. Опыты были проведены при умеренных степенях заполнения сосуда  $\delta^*$ , чтобы иметь возможность наблюдать течение распада не только на начальных его этапах.

Кривые давление — время и скорость газообразования — время (рис. 1) показывают, что общий ход распада сходен с тем, который наблюдается для других нитроэфиров (нитроглицерин, нитроглицоль, нитроклетчатка). Газообразование начинается сразу после помещения реакционного сосуда в термостат, идет с возрастающей скоростью, которая после прохождения через максимум падает. Газовая фаза постепенно приобретает желтую окраску, интенсивность которой проходит через максимум и исчезает к концу распада.

Как это наблюдалось для нитроглицерина и нитроглицоля, с увеличением  $\delta$  начальная скорость газообразования несколько уменьшается; в области малых  $\delta$  это влияние проявляется сильнее. Максимум скорости также уменьшается при увеличении  $\delta$ . Следует оговориться, что это справедливо лишь для малых  $\delta$ , когда давление продуктов распада невелико и

\* Степень заполнения  $\delta$  есть отношение объема вещества к объему сосуда; при расчете из-за незнания плотностей взрывчатого вещества при высоких температурах принимаются объемы при комнатной температуре.



не проявляются еще существенно механизмы ускорения, обусловленные их влиянием.

Для сравнения с другими нитроэфирами на рис. 2 приведены кривые для нитроглицерина, нитрогликоля и нитродигликоля. Видно, что скорость распада тэна при  $140^\circ$  находится между скоростями первых двух нитроэфиров, она в начале разложения\* приблизительно вдвое меньше, чем у нитроглицерина и в полтора раза больше, чем у нитрогликоля. Течение распада при различных температурах, как показывает рис. 1,

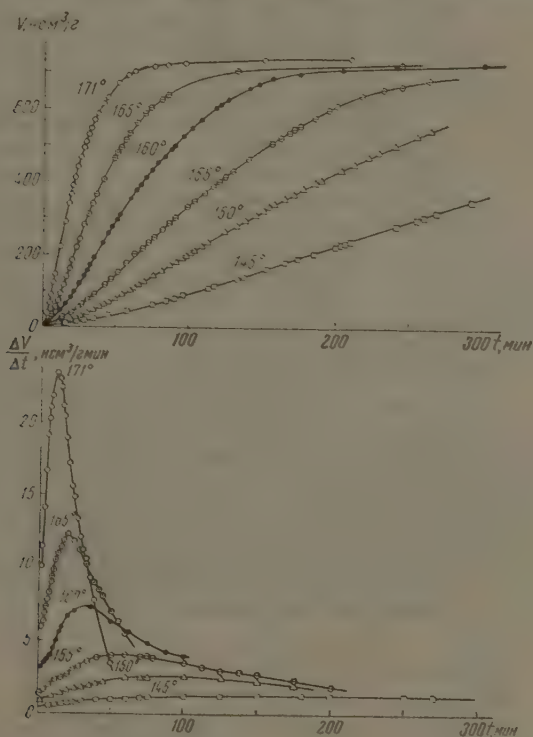


Рис. 1. Изменение газовыделения и скорости газовыделения со временем при распаде тэна в расплаве в интервале температур  $145-171^\circ$  и  $\delta \approx 11 \cdot 10^{-4}$

в общем имеет сходный характер. Более наглядно это видно из рис. 3, где кривые  $V = f(t)$  представлены в совмещенном виде. На значительной части распада изменение распада времени приводит к очень хорошему совмещению кривых во всем температурном интервале от  $145$  до  $171^\circ$ . Скорость (абсолютная) газообразования растет до достижения приблизительно  $30\%$  от  $V_{\text{макс}}$ , величина ее на максимуме в 2,5 раз превышает начальное значение, после чего начинается медленное падение скорости. По зависимости коэффициента совмещения от температуры можно рассчитать кинетические характеристики. Соответствующие данные (рис. 4) хорошо укладываются на прямую линию и дают  $E = 39000 \text{ кал/моль}$ . Константа скорости распада (точнее, скорости газообразования) на начальном его этапе при  $160^\circ$  составляет  $6,86 \cdot 10^{-5} \text{ сек}^{-1}$ ; если считать распад

\* При дальнейшем его течении разность скоростей остается приблизительно одной той же, соответственно отношение их уменьшается.

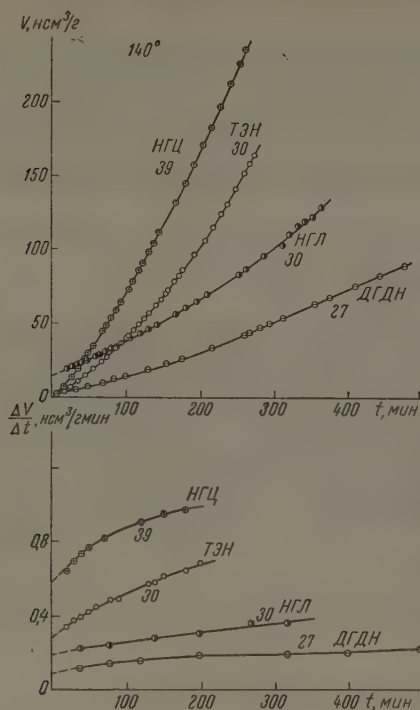


Рис. 2. Сравнение термического распада тэна, нитроглицерина, этиленгликольдинитрата и диэтиленгликольдинитрата при  $140^\circ$ . Числа при кривых означают величину  $\delta \cdot 10^4$

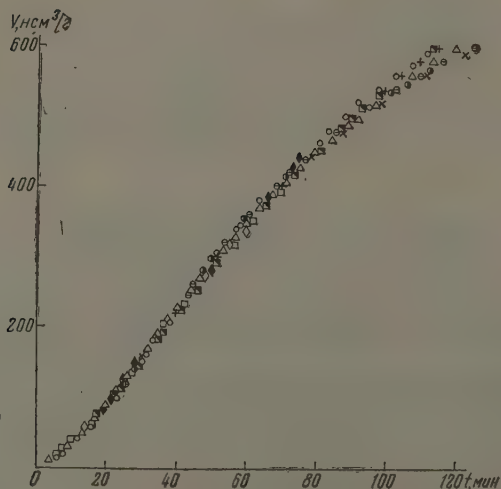


Рис. 3. Совмещение кривых термического распада тэна в интервале температур  $145-171^\circ$ ;  $\delta \approx 11 \cdot 10^{-4}$

омолекулярным, то предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса получается равным  $10^{15,6}$ .

Распад тэна в растворах в тротиле. Эти опыты исследовали три основные цели. Сопоставляя скорость распада расплава тэна и растворов его в тротиле, можно установить, влияет ли тротил на распад тэна и в каком направлении. Изменяя концентрацию тэна в растворе, можно выяснить, как она влияет на скорость распада, таким образом установить порядок ведущих реакций при распаде тэна. Наконец, изучение разложения растворов позволяет значительно расширить температурный интервал исследования в область температур, лежащих ниже температуры плавления тэна. Равнительные данные по распаду расплава тэна и его растворов в тротиле при  $145^\circ$  приведены в табл. 1 и представлены на рис. 5. Видно, что тротил не только не увеличивает скорости распада тэна, но, напротив, несколько снижает ее. Так, при переходе от расплава к 40%-ному раствору скорость уменьшается на 10—15%; для 5%-ного раствора она составляет  $\sim 2/3$  скорости для расплава. Это уменьшение скорости с концентрацией слишком мало, чтобы можно было заключить о бимолекулярности ведущих реакций, и, по-видимому, связано с замедлением промежуточных реакций или же с взаимодействием газообразных продуктов распада тэна с тротилом, идущим с уменьшением объема; возможно также, что газообразные продукты распада растворимы в тротиле, чем и обуславливается кажущееся уменьшение их количества.

На рис. 6 представлены результаты опытов по распаду растворов тэна при  $100^\circ$  при повышенных  $\delta$ . Общая картина изменения газообразо-

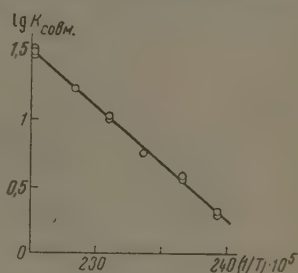


Рис. 4. Зависимость логарифма коэффициента совмещения кривых ( $\lg K_{\text{совм}}$ ) от обратной температуры ( $1/T$ ) в интервале температур  $145-171^\circ$ ;  $\delta = 11 \cdot 10^{-4}$

Таблица 1

Влияние тротила на скорость распада тэна при  $145^\circ$

| $\delta \cdot 10^4$ | Содержание тэна в растворе тротил, % | $\frac{w_{\text{нач}}}{\text{н см}^3 \text{ в мин}}$ | $\frac{w_{\text{тэн}} + w_{\text{тит}}}{w_{\text{нач}}}$ | $\frac{w_{\text{на 100-ой мин}}}{\text{н см}^3 \text{ в мин}}$ | $\frac{w_{\text{тэн}} + w_{\text{тит}}}{w_{\text{тэн}}}$ |
|---------------------|--------------------------------------|--|--|--|--|
| 36,4                | 100                                  | 0,49   | —  | 1,20   | —  |
| 31,8                | 39                                   | 0,42   | 0,86   | 1,11   | 0,92   |
| 30,7                | 5                                    | 0,30   | 0,61   | 0,82   | 0,68   |
| 11,9                | 100                                  | —  | —  | 1,26   | —  |
| 16,4                | 13                                   | —  | —  | 0,89   | 0,71   |

ния во времени сходна с той, что наблюдалась при распаде нитроглицерина. На рисунках отчетливо заметны два этапа разложения — начальный этап с медленно растущей скоростью газообразования и этап быстрого ее роста, наступающий тем быстрее, чем больше  $\delta$ , т. е. давление газообразных продуктов распада.

Переход от первого этапа процесса ко второму наглядно виден на рис. 7, обрамляющем его в логарифмических координатах. Как и в случае нитроцетина, скорость газообразования на втором этапе растет приблизительно пропорционально давлению во второй степени, а критическое давление возрастает при увеличении  $\delta$ , т. е. при уменьшении времени его снижения.



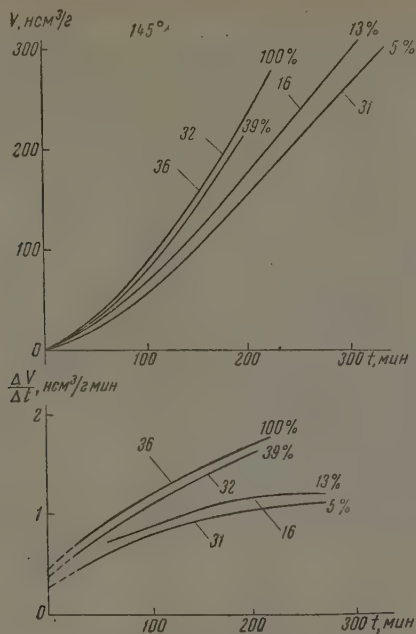


Рис. 5. Влияние концентрации на газовыделение и скорость газовыделения при распаде тэна в растворах в тротиле при  $145^{\circ}$ ; числа при кривых означают величину  $\delta \cdot 10^4$  и содержание тэна в растворе в %

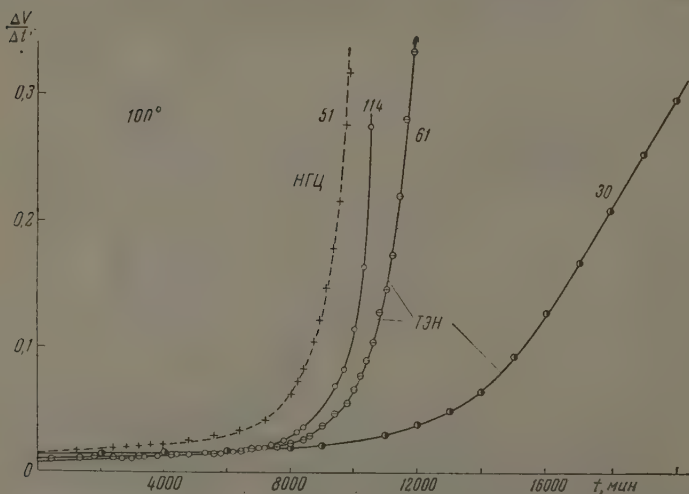


Рис. 6. Изменение скорости газообразования со временем при распаде 5%-ных растворов тэна и нитроглицерина в тротиле при  $100^{\circ}$  и различных  $\delta$ ; числа при кривых означают величину  $\delta \cdot 10^4$ . Скорость выражена числом нсм³ газов, выделенных 1 г вещества за 10 мин.

Экстраполяцией кривых  $w = f(t)$  на время, равное нулю, были определены начальные скорости газообразования при 100, 110, 120, 130 и 145°. Прямой  $\lg w_{нач} = 1/T$  энергия активации получается равной 40100 д/моль, т. е. практически та же, что была определена для расплава при 15 — 171°. Близки и значения предэкспоненциального множителя.

Распад тэна при температурах ниже температуры его плавления. Если тэн в расплаве или в тротиловом растворе распадается со скоростью того же порядка, что и нитроглицерин, разложение твердого тэна протекает как в начале, так и по наступле-

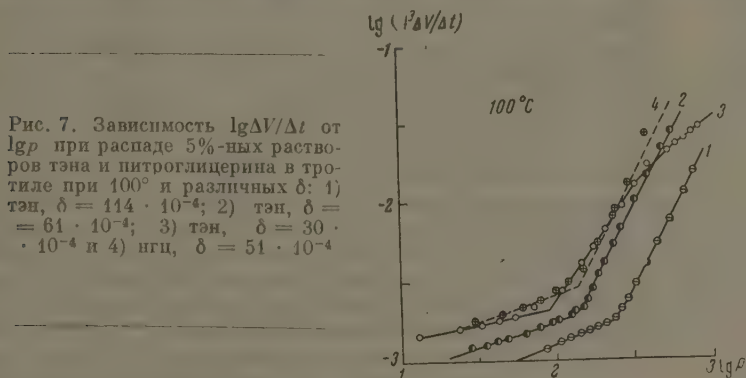


Рис. 7. Зависимость  $\lg \Delta V / \Delta t$  от  $\lg \rho$  при распаде 5%-ных растворов тэна и нитроглицерина в тротиле при 100° и различных  $\delta$ : 1) тэн,  $\delta = 114 \cdot 10^{-4}$ ; 2) тэн,  $\delta = 61 \cdot 10^{-4}$ ; 3) тэн,  $\delta = 30 \cdot 10^{-4}$  и 4) нгц,  $\delta = 51 \cdot 10^{-4}$

ния ускорения гораздо медленнее. Представление о различии в скоростях при 120° дают рис. 8 и табл. 2. Начальная скорость распада твердого тэна при 120° приблизительно в 60 раз меньше, чем для тэна в растворе, но ускорение газообразования во времени больше, так что на позднейших этапах различие в скорости становится меньше. Как и в случае жидкого

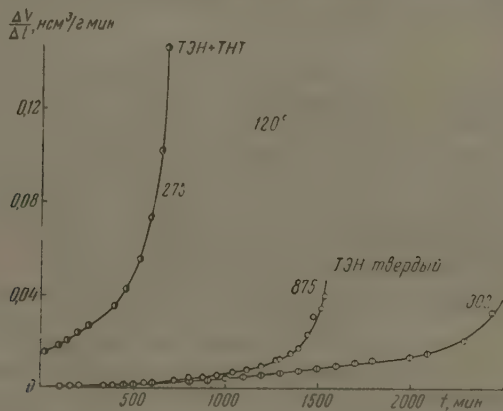


Рис. 8. Изменение скорости газовыделения со временем при распаде твердого тэна и тэна в тротиловом растворе при 120°. Числа при кривых означают величину  $\delta \cdot 10^4$

на, на кривых газообразования для твердого вещества можно различить два этапа — очень медленного ускорения и быстрого роста скорости. Этот рост скорости несомненно имеет двойной механизм — тот, который осуществляется при распаде жидкого тэна и вследствие прогрессивного перераспада твердого тэна в жидкое состояние за счет растворения промежуточно конденсированного продукта в тэне и соответствующего снижения

Таблица 2

Разложение тэна в твердом состоянии и в виде растворов в тротиле

| $t, ^\circ\text{C}$ | $\delta \cdot 10^4$ | Агрегатное состояние | $\frac{w_{\text{нач}} \cdot 10^3}{\frac{\eta \text{ см}^3}{\text{г мин}}}$ | $\frac{w_{\text{нач}}}{w_{\text{тв}}^{\text{нач}}}$ | $\frac{w^*}{\frac{\eta \text{ см}^3}{\text{г мин}}}$ | $\frac{w^*}{w_{\text{нач}}}$ |
|---------------------|---------------------|----------------------|--|---|--|------------------------------|
| 110                 | 875                 | твердый              | 0,038  | 99  | 0,99   | 26                           |
| 120                 | 875                 | »                    | 0,230  | 65  | 17,6   | 76                           |
| 130                 | 279                 | »                    | 1,45   | 40  | 34,5   | 24                           |
| 135                 | 52                  | »                    | 4,50   | —   | 90,0   | 20                           |
| 140                 | 55                  | »                    | 100  | 2,8   | 318  | 3,2                          |
| 110                 | 303                 | 20% p-p              | 3,75   | —   | 7,90   | 2,1                          |
| 120                 | 272                 | 50% »                | 15,0   | —   | 24,5   | 1,6                          |
| 130                 | 59                  | 6% »                 | 58,0   | —   | 73,0   | 1,3                          |
| 140                 | 25                  | 60% »                | 280  | —   | 342  | 1,2                          |

\* $w$  — скорость в момент выделения 5 нсм<sup>3</sup>/г газа.

температуры плавления последнего. Скорость газообразования ниже температуры плавления сильнее зависит от температуры, чем скорость для расплава или раствора. Если построить график  $\lg w_{\text{нач}} - 1/T$ , провести через точки прямую (рис. 9) и рассчитать кинетические коэффициенты, то константа скорости может быть выражена соотношением  $k = 10^{25,2} e^{-60\,000/RT}$ . Полученное большое значение  $E$  и особенно  $B$ , а также то обстоя-

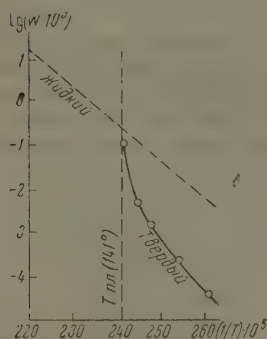


Рис. 9. Зависимость  $\lg w_{\text{нач}}$  от  $1/T$  для распада тэна в интервале температур 110—171°

тельство, что линия  $\lg w_{\text{нач}} - 1/T$  имеет отчетливую кривизну, вызывают сомнения в том, что примененный обычный кинетический расчет является в данном случае законным. Добавим, что если рассчитать  $E$  по двум точкам, соответствующим наиболее низким температурам, то она получается равной 51 500 кал/моль, а при двух наиболее высоких (130—135°) равной 72 800 кал/моль.

Распад тэна в парах. Исследование распада нитроглицерина и нитрогликоля показало, что скорость распада в парах значительно больше, чем для жидкости, причем для нитроглицерина в парах не наблюдается того ускорения газообразования, которое характерно для жидкости. Представляло интерес в аналогичном плане изучить тэн. При расчете максимальной степени заполнения, при которой еще отсутствует жидкая фаза, мы воспользовались данными Беляева [4] по упругости пара тэна при различных температурах. Они дают для 171° предельное значение

$\delta = 0,45 \cdot 10^{-4}$ . На рис. 10 приведены кривые газообразования при 171° и различных  $\delta$ . Обращает на себя внимание, что скорость газообразования существенно зависит от  $\delta$ , возрастая с ее уменьшением. Это, очевидно, обусловлено тем, что скорость реакции в газовой фазе, доля которой увеличивается при уменьшении  $\delta$ , значительно больше, чем реакции в жидкой фазе. Второй особенностью превращения при малых  $\delta$  является то, что участок ускорения сокращается и при  $\delta = 0,43 \cdot 10^{-4}$  практически отсутствует аналогично тому, что наблюдается для нитроглицерина. Если принять в соответствии со сказанным выше, что при  $\delta = 0,43 \cdot 10^{-4}$  г/см<sup>3</sup> весь тэн находится в парах, и сопоставить начальные скорости распада при различных  $\delta$ , то расчет приводит к заключению, что тэн в парах разлагается в 6—8 раз быстрее, чем в жидком состоянии. Были проведены также опыты при заполнении ампулы стеклянными капиллярами; на величине



ности это не отразилось, что указывает, в отличие от нитроглицерина, на отсутствие заметной гетерогенной реакции на стенке.

Влияние воды и кислорода на распад тэна. Известно сильное и своеобразное влияние воды на распад нитроглицерина [1], нитрогликоля и других нитроэфиров. Были поставлены соответствующие опыты при 120 и 110° для тэна в виде раствора его в тротиле (рис. 11). Так и в случае нитроглицерина, в начале кривой  $p = f(t)$  наблюдается

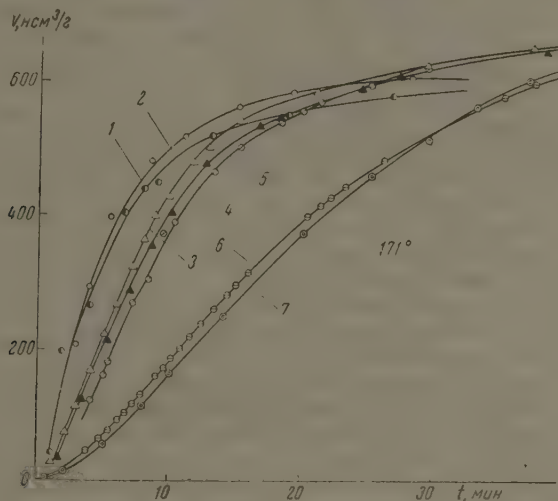


Рис. 10. Распад тэна при температуре 171° и различных  $\delta \cdot 10^4$ ; 1 — 0,43; 2 — 0,43; 3 — 0,83; 4 — 0,83; 5 — 0,83, поверхность увеличена в 8 раз; 6 — 11,4; 7 — 10,8

надина, по характер ее иной и, по-видимому, обусловлен поглощением воды тротилом. Из рис. 11 видно, что вода ускоряет распад тэна, точнее, уменьшает время до наступления резкого ускорения, и при том тем сильнее, чем больше (в изученных пределах) ее добавлено. Аналогичное влияние оказывает вода и на разложение твердого тэна при 120°. Опыты по распаду жидкого тэна в присутствии кислорода показали, что кислород не влияет на скорость газообразования на начальном этапе распада, но сокращает время до наступления резкого ускорения. Аналогичное влияние кислород оказывает при распаде твердого тэна (рис. 12). Особенно сильно сокращается время до наступления резкого ускорения при совместном присутствии воды и кислорода.

### Обсуждение результатов

Полученные данные по скорости распада тэна при различных температурах, лежащих как выше, так и ниже температуры плавления, показывают необоснованность представлений о том, что повышенная стойкость тэна определяется особенностями его химической структуры. Если исключить влияние агрегатного состояния, т. е. сравнивать жидкий тэн с другими жидкими же нитроэфирами, то скорости их распада оказываются очень близкими, так же как и основные кинетические характеристики. Это обстоятельство не является удивительным, поскольку первичной стадией при распаде нитроэфиров считают отрыв  $\text{NO}_2$ -группы, а ожидать существенных различий в энергии активации этого процесса, например, между этилнитратом, тэном и нитроглицерином, нет оснований.

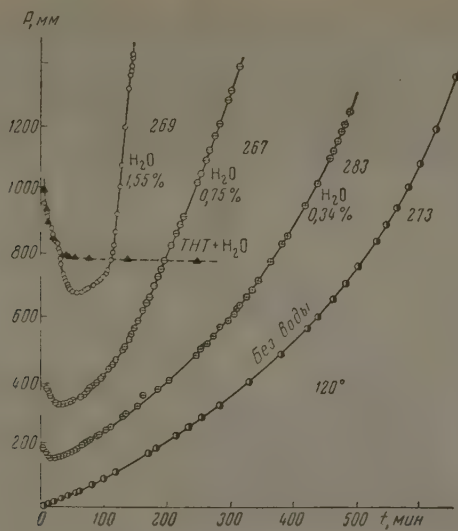


Рис. 11. Разложение тена в тротиловом растворе в присутствии воды при  $120^\circ$ . Числа при кривых означают величину  $\delta \cdot 10^4$

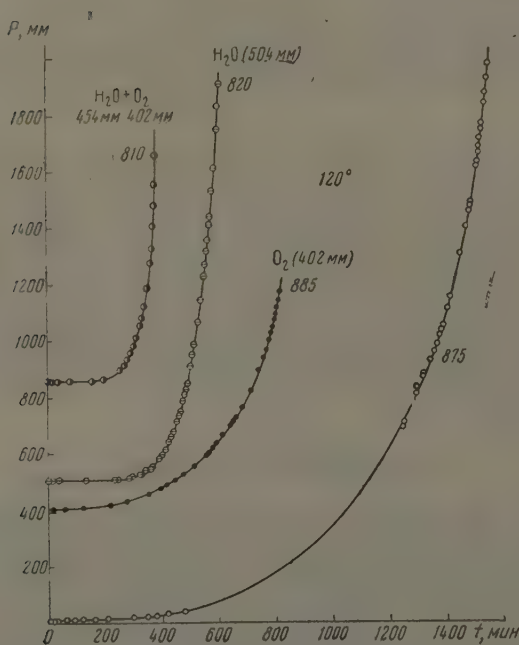


Рис. 12. Разложение твердого тена в присутствии воды и кислорода при  $120^\circ$ . Числа при кривых означают величину  $\delta \cdot 10^4$

Много общего у жидкого тэна с нитроглицерином и другими нитроэфирами и в отношении развития распада во времени. Это относится и к двухэтапности процесса, к влиянию степени заполнения сосуда взрывчатым веществом, увеличение которой уменьшает скорость на первом этапе и увеличивает ее на втором. Если это последнее влияние несомненно связано достижением определенного давления газообразных продуктов распада соответственно некоторой критической их концентрации в жидкости, то причины первого влияния остаются невыясненными. Не установлена и природа ускорения на начальном этапе, по-видимому, оно является следствием протекания последовательных реакций, причем на первых стадиях газов выделяется меньше, чем на последующих.

Опыты по разложению растворов тэна в тротиле показывают избыточность вывода ряда предшествующих исследователей о том, что тротил ускоряет распад тэна. В действительности присутствие тротила ведет даже к некоторому замедлению газообразования, но и это влияние невелико, и тротил может рассматриваться почти как инертный растворитель. Отсутствие существенной зависимости скорости распада от концентрации, показывает, что основные реакции являются реакциями первого порядка. За это говорит и то, что кинетические характеристики ( $E$  и  $B$ ) распада в тротильных растворах практически те же, что и для расплава, причем  $B$  имеет нормальное значение. В этом отношении наши результаты сходятся с данными А. Робертсона [6], который получил для расплава значение энергии активации 47 000 кал вместо 39 500 кал для раствора. Это обстоятельство, возможно, связано с тем, что Робертсон проводил опыты при более высоких температурах (160—225°), когда заметная и возрастающая с температурой часть вещества переходила в пары, которые, как показано в настоящей работе, разлагаются значительно быстрее.

Распад тэна ниже точки плавления существенно отличается от распада жидкости в первую очередь по величине скорости начального этапа, которая в 40—100 раз (в зависимости от температуры) меньше, чем для расплава или раствора. Это обстоятельство не является неожиданным. На примере тетрила было установлено [7, 8], что расплав разлагается значительно быстрее твердого вещества. Это явление наблюдалось позже для ряда веществ взрывчатых и невзрывчатых [9]. Причины его, однако, не установлены, и то объяснение, которое давал Хиншельвуд, трудно приложить в количественное согласие с экспериментальными данными. Таким образом, различие в скоростях распада твердого и жидкого тэна представляет собою частный случай общего явления, как это было показано еще в 1939—1940 гг. Андреевым и Масловым, установившими, что на скорость распада жидкого тэна (при 145°) тротил не влияет. Случай этот сложнее рассмотренного Хиншельвудом для тетрила. Там разложение приводит к стойчивому промежуточному продукту (по Хиншельвуду — пикриновой кислоте), соответственно накоплению которого и прогрессирует ожигание тетрила. Этот же продукт катализирует превращение. При распаде же тэна ожигание может происходить за счет малоустойчивого промежуточного продукта, концентрация которого невелика, и переход в жидкое состояние тэна может быть лишь частичным. Кроме того, в случае тэна сильное ускоряющее влияние оказывают газообразные продукты распада, и, таким образом, ускорение распада имеет двойную природу. Во всяком случае, ускоряющее влияние ожигания полностью объясняет наблюдения предшествующих исследователей относительно влияния примесей на стойкость тэна. Так естественно объясняется различием в молекулярных весах наблюдение Урбанского и сотрудников [2], что (при равном весовом содержании) тринитросоединения влияют слабее, чем динитросоединения, последние, в свою очередь, слабее, чем моонитросоединения. В принципе правильно объясняет Авогадро [2] различие во влиянии тротила, пентаэритритацетата и нитродигликоля различной растворимостью в них тэна. Обоснованными являются также его выводы, что при понижении



температуры опыта снижение скорости распада будет становиться из-за уменьшения растворимости меньше и что ниже эвтектической точки оно отсутствует. Последний вывод вполне соответствует заключению Андреева и Маслова (1940 г.), сделанному ими исходя из отсутствия влияния тротила на скорость распада жидкого тэна.

Из различия в скорости распада в жидком и твердом агрегатном состоянии вытекает, в частности, что для обеспечения максимальной стойкости тэна и аналогичных ему веществ следует добиваться полной очистки продукта от растворимых в нем примесей. Точно так же нужно учитывать возможность ожигения и при применении сплавов тэна. Правда, следует иметь в виду, что снижение стойкости по указанной причине может наблюдаться в том случае, если часть продукта переходит в жидкое состояние, т. е. при относительно повышенных температурах. Нет оснований ожидать, например, что тротил будет оказывать влияние на скорость распада тэна при комнатной и близких к ней температурах.

Значительное различие в скоростях распада твердого и жидкого веществ может служить источником ошибки при определении кинетических характеристик распада ниже температуры плавления. Допустим, что продукт, который мы считаем чистым, содержит небольшое количество растворимых примесей. Если определим скорость распада при относительно низкой температуре, то все вещество будет находиться в твердом состоянии и разлагаться соответственно с малой скоростью. Определяя же скорость вблизи (но ниже) температуры плавления, будем иметь часть продукта в жидком состоянии, и скорость распада будет больше не только за счет того, что температура выше, но и за счет частичного ожигения вещества. Не учитывая этого последнего обстоятельства и ведя расчет энергии активации по обычной формуле

$$E = R \ln \frac{K_2}{K_1} \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1},$$

получим завышенное значение  $E$ , а как следствие, и  $B$ . Можно думать, что именно эта причина привела к высоким значениям  $E$  (60 000 кал.) и  $B$  ( $10^{25}$  сек $^{-1}$ ) для твердого тэна. Следует, однако, добавить, что если это объяснение справедливо, то скорость распада твердого тэна, свободного от примесей, при всех температурах во много раз меньше, чем жидкого, причем действительное соотношение скоростей меньше, чем давал эксперимент для температур, близких к температуре плавления. Независимо от объяснения сильной температурной зависимости скорости, из самого этого факта следует, что скорость распада твердого тэна при низких температурах действительно мала, во много меньше, чем для жидких нитроэфиров, включая и раствор тэна.

Все сказанное о твердом тэне относится к начальному этапу распада. В дальнейшем, когда наступает частичное ожигение тэна, а также проявляется ускоряющее действие газообразных продуктов, скорость возрастает. Это возрастание больше, чем для жидкого тэна, где действует только один фактор ускорения и различие в скоростях становится меньше, но все же скорость для твердого тэна при прочих равных условиях всегда остается меньше.

Результаты изучения разложения тэна в парах интересны в том отношении, что, подобно другим нитроэфирам, скорость распада паров больше, хотя разнища меньше, чем при переходе от твердого состояния к жидкости; ускорение отсутствует, гетерогенной реакции на поверхности стекла, по-видимому, нет.

Аналогия с другими нитроэфирами наблюдается и в отношении влияния воды и кислорода, которые, не оказывая заметного влияния на начальный этап разложения, сокращают время до наступления резкого ускорения.

Все эти наблюдения укладываются в общую схему распада нитроэфиров, согласно которой начальной реакцией распада является отщепление группы  $\text{NO}_2$ . Двуокись азота затем окисляет органический остаток, вос-

становившаяся до  $\text{NO}$ . При этом накапливается вода и развивается гидролитическая реакция. Скорость этой реакции резко возрастает по достижении определенной концентрации кислоты, образующейся при гидролизе и путем взаимодействия  $\text{NO}_2$  с водой. Концентрация кислоты и воды в жидкой фазе зависит также от их давления над жидкостью, которое, в свою очередь, зависит от степени заполнения сосуда. В присутствии кислоты скорость гидролитической реакции столь велика по сравнению со скоростью реакций первого этапа, что наступление этой реакции означает резкий и резкий подъем скорости, который составляет одну из основных особенностей распада нитроэфиров и при соответствующих условиях может привести к тепловому возникновению взрыва.

Добавление к тэну воды делает возможным с самого начала протекание гидролитической реакции. Кроме того, при этой реакции образуются не кислоты азота, а, судя по данным для нитроглицерина, непосредственно азотная кислота. Ускоряющее действие кислорода следует приписать переходу окиси азота в двуокись, что, с одной стороны, ускоряет окислительные реакции, а с другой — способствует увеличению концентрации кислот. Особенно сильно влияние кислорода проявляется при тех нитроэфирах, где нитроклетчатка и диглицольдинитрата, продукты начальных этапов распада которых сильно восстанавливают  $\text{NO}_2$ . В результате этого в отсутствие кислорода распад автостабилизируется, то есть резкого его ускорения здесь вообще не наступает, по крайней мере, при повышенных температурах (выше  $100^\circ$ ).

### Выводы

Распад тэна в расплаве, растворе, парах и твердом состоянии изучался пьезометрическим методом. Скорость распада наибольшая в парах и наименьшая — в твердом состоянии. Расплав и раствор (в тротиле) одинаковы по скорости и занимают промежуточное положение, близкое к другим нитроэфирам (нитроглицерин, нитроглицоль). Распад в парах идет со скоростью, убывающей во времени; в жидком и твердом состоянии наблюдаются две макростадии распада: первая — с малой, слабо возрастающей скоростью, не ускоряемая газообразными продуктами распада, и вторая — характеризующаяся сильным подъемом скорости, связанным с гидролитическим действием образующейся воды, усиленным кислотными продуктами распада. Скорость распада твердого тэна возрастает также в результате его частичного ожигения продуктами распада. Сравнительно высокая стойкость тэна при обычных температурах обусловлена тем, что он находится в твердом агрегатном состоянии. Тротил несколько снижает скорость распада жидкого тэна и может ускорять распад твердого тэна лишь постольку, поскольку часть последнего переходит в жидкое состояние.

Московский  
химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила  
17. II. 1960

### ЛИТЕРАТУРА

- A. Stettbacher, Z. ges. Schiess und Sprengstoffw., 11, 112, 1916; Z. angew. Chem., 41, 716, 1226, 1928; L. Avogadro di Cerrione, Ann. Chim., 43, 531, 1955.  
T. Urbanski, B. Kwiatkowski u. M. Miladowski, Z. ges. Schiess und Sprengstoffw., 32, 1, 29, 57, 85, 1937; M. Tonegutti, Chimica e industria, 17, 517, 1935; T. Urbanski u. M. Miladowski, Z. ges. Schiess und Sprengstoffw., 33, 247, 1938; G. Piccardo, Ann. chimica applicata, 32, 235, 1942; G. Desseigne, Mém. des Poudres, 32, 137, 1950; G. Bourjol, Mém. des Poudres, 35, 83, 1953; P. Aubertein, Mém. des Poudres, 33, 175, 1951; 35, 103, 1953; L. Avogadro di Cerrione, Ann. chimica, 43, 525, 1955; более подробное описание результатов этих работ см. Б. И. Кайдымов, Дис. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1959

3. К. К. Андреев, А. П. Глазкова, Н. Д. Маурина и Б. С. Светлов, *Ж. физ. химии*, **32**, 1726, 1958.
4. А. Ф. Беляев, *Ж. физ. химии*, **22**, 91, 1948.
5. Г. Н. Беспалов, Дис. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1959.
6. A. I. B. Robertson, *J. Soc. Chem. Ind.*, **67**, 22, 1948.
7. C. N. Hinshelwood, *J. Chem. Soc.*, 119-120, 721, 1921.
8. R. C. Farmer, *J. Chem. Soc.*, **117**, 1432, 1920.
9. C. E. H. Bawn in *Chemistry of the solid state*; W. E. Garner, Butterworths Sci. Publ., 1955, p. 254.

## THERMAL DECOMPOSITION OF NITROESTERS.

### III. THERMAL DECOMPOSITION OF PENTAERYTHRITOL TETRANITRATE

**K. K. Andreev and B. I. Kaidymov (Moscow)**

#### Summary

The decomposition of PETN in the melt, solution, vapor phase, and solid state has been investigated with the aid of a manometric method. The decomposition rate is the highest in the vapor state and the lowest in the solid state. The melt and solution (in triethyl alcohol) are equal in rates and assume an intermediate position close to that of other nitroesters (nitroglycerine, nitroglycol). The vapor phase decomposition proceeds at a rate that diminishes with time; in the liquid and solid states two macro-stages of decomposition are observed. The first proceeds at a small, slowly increasing rate, not accelerated by gaseous decomposition products; the second is characterized by a sharp rise in rate connected with the hydrolytic action of the water formed and accelerated by acidic decomposition products. The rate of decomposition of solid PETN also increases as the result of partial liquefaction by the decomposition products. The comparatively high stability of this explosive at ordinary temperatures is due to its being in the solid state. Triethyl alcohol somewhat lowers the decomposition rate of liquid PETN and can accelerate decomposition of the solid substance only because part of the latter becomes liquified.



# ФАРАДЕЕВСКИЙ ИМПЕДАНС СВИНЦА В РАСПЛАВЛЕННЫХ ХЛОРИДАХ

Е. А. Укше и Н. Г. Букин

В последние годы широкое применение для исследования кинетики электродных процессов получил метод переменных токов [1, 2]. Особое развитие этот метод получил после появления работ Б. В. Эршлера [3], Цидльса [4] и Гершера [5]. В основе метода лежит моделирование системы электрод—электролит в переменном токе эквивалентной электрической схемой, составленной из определенным образом включенных омических и емкостных сопротивлений.

Теория связывает омическое  $R_{\Pi}$  и емкостное  $c_{\Pi}$  сопротивление с удельной скоростью электрохимической реакции или с плотностью тока обмена следующими уравнениями [1, 2, 3]:

$$R_{\Pi} = \frac{RT}{z^2 F^2 c_0} \left[ \frac{1}{K_0} + \left( \frac{2}{\omega \Delta} \right)^{1/2} \right], \quad (1)$$

$$c_{\Pi} = \frac{z^2 F^2 c_0}{RT} \left( \frac{\Delta}{2\omega} \right)^{1/2}, \quad (2)$$

$z$  — число электронов, участвующих в электродном акте;  $F$  — число Фарадея;  $R = 8,315 \text{ см} \cdot \text{сек} \cdot \text{град}$  — газовая постоянная;  $T$  — температура;  $K_0$ ;  $c_0$  — концентрация ионов, участвующих в электродном процессе,  $\text{моль/см}^3$ ;  $\Delta$  — коэффициент диффузии ионов в  $\text{см}^2 \cdot \text{сек}$ ;  $K_0$  — удельная скорость электрохимической реакции в  $\text{см/сек}$ ;  $\omega = 2\pi f$  — круговая частота переменного тока.

Удельная скорость электрохимической реакции, в свою очередь, связана с плотностью тока обмена соотношением

$$K_0 = \frac{i_0}{z F c_0}. \quad (3)$$

Уравнения (1) и (2) могут быть представлены в форме:

$$R_{\Pi} = R_p + \frac{b}{\sqrt{f}}, \quad (4)$$

$$\frac{1}{\omega c_{\Pi}} = \frac{b}{\sqrt{f}}, \quad (5)$$

$$\left. \begin{aligned} R_p &= \frac{RT}{z F^2} \frac{1}{i_0}, \\ b &= \frac{RT}{z^2 F^2 c_0 \pi^{1/2} \Delta^{1/2}} \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Таким образом, в случае, если сопротивление электрода определяется исключительно разрядом и диффузией ионов и отсутствуют адсорбционные процессы и вторичные реакции в системе, емкость и сопротивление электрода должны линейно зависеть от  $f^{-1/2}$ , причем при  $f \rightarrow \infty$ :  $R_{\Pi} \rightarrow R_p = \text{const}$ ;  $1/\omega c_{\Pi} \rightarrow 0$ . Определяя величины омического и емкостного сопротивления ячейки при различных частотах, можно вычислить по (4) плот-

ность тока обмена  $i_0$  и коэффициент диффузии потенциал-определяющего иона. Такого рода измерения с использованием расплавленных электролитов были недавно проведены Лейтиным и сотрудниками [6] на платиновом электроде. Баркер, Файрклуд и Гарднер [7] сообщили о результатах измерения фарадеевского импеданса в расплаве  $\text{LiNO}_3 - \text{NaNO}_3 - \text{KNO}_3$  с добавкой  $\text{KCl} + \text{PbCl}_2$  или  $\text{KCl} + \text{CdCl}_2$  на жидком ртутном электроде. Методика измерений ими не описана, и результаты приводятся лишь для одной заданной концентрации иона тяжелого металла.

В настоящей статье излагаются результаты систематического исследования фарадеевского импеданса жидкого свинцового электрода в расплавах хлоридов.

### Экспериментальная часть

**Методика.** Опыты проводились в ячейке (рис. 1), представлявшей собой фарфоровый стакан, заключенный в стальной цилиндрический блок и помещенный в шахтную силовую электропечь. Температура регулировалась при помощи ПП-термометры в фарфоровом кожухе, погруженной в электролит, и электронного потенциометра ЭПВ-01.

Исследуемый электрод представлял собой кварцевую трубку, конец которой был загнут вверх и оттянут в капилляр. Торцевой

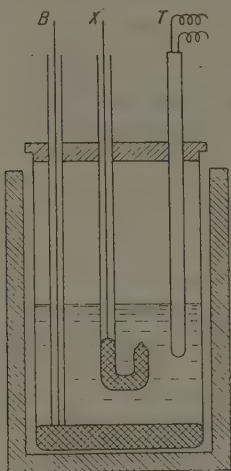


Рис. 1

Рис. 1. Ячейка для измерения фарадеевского импеданса в расплавленных солях

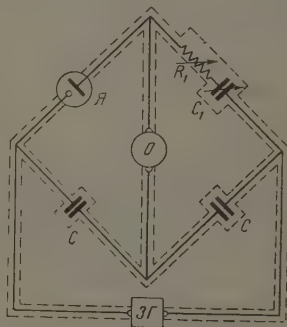


Рис. 2

Рис. 2. Мост для измерения импеданса:  $C$  — емкости по  $1 \mu\text{F}$ ;  $Я$  — ячейка;  $R_1, C_1$  — магазины сопротивлений и емкостей;  $O$  — осциллограф;  $ЗГ$  — генератор

сошлифовывался, и поперечное сечение отверстия измерялось при помощи микроскопа до и после каждого опыта. В разных опытах оно колебалось в пределах от  $10^{-1}$  до  $2 \cdot 10^{-1} \text{ см}^2$ . Перед началом опыта капилляр заполнялся жидким свинцом, рабочая поверхность которого была близка к полусфере.

Вспомогательным электродом служил слой жидкого свинца, налитый на дно стакана. Его поверхность составляла  $\sim 30 \text{ см}^2$ . Расстояние между электродами не превышало  $1,5-2 \text{ см}$ .

Электролит готовился из солей  $\text{KCl}$  и  $\text{NaCl}$  марки «х. ч.», перекристаллизованный и прокаленный, а затем наплавленных в эквимольном соотношении. После наплавления в расплав вводили хлорид свинца. Концентрацию последнего устанавливали после опыта аналитически.

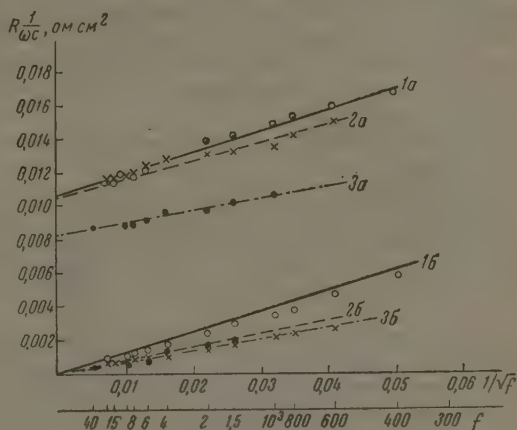
Металлический свинец получали электролизом расплава хлорида свинца марки «х. ч.».

Для измерения фарадеевского импеданса применялся мост переменного тока, схема которого приведена на рис. 2. Плечи и диагонали моста экранировались и заземлялись в соответствии с обычными правилами. Переменный ток получался с генератора звуковой частоты  $ЗГ-11$ . Амплитуда переменного тока на клеммах ячейки не превышала  $20 \text{ мВ}$ . Опыты проводились при  $720^\circ$ .

Результаты измерений. Предварительные измерения показали, что величины  $R_{\Pi}$  и  $1/\omega C_{\Pi}$  в условиях опыта составляли не менее  $0,01 \text{ ом} \cdot \text{см}^2$ . Сопротив-

е электролита не превышало 0,002 ом на 1 см<sup>2</sup> поверхности исследуемого электрода, емкостное сопротивление двойного слоя при этом ~ 0,5 ом·см<sup>2</sup>. Таким образом, в первом приближении наличием сопротивления электролита и емкости двойного слоя можно было пренебречь и считать, что емкость и сопротивление ячейки в наших измерениях отвечают фарадеевскому импедансу испытываемого электрода.

рис. 3. Составляющие фарадеевского импеданса свинцового электрода в расплаве KCl — NaCl при 720°: а — омическая составляющая; б — индуктивная составляющая; 1 — 0,11; 2 — 0,12; 3 — 0,20; 4 — 0,68; 5 — 1,29; 6 — 1,91; 7 — 2,64; 8 — 3,00; 9 — 4,00; 10 — 5,00; 11 — 6,50; 12 — 8,00; 13 — 9,10; 14 — 10,00; 15 — 11,00; 16 — 12,00; 17 — 13,00; 18 — 14,00; 19 — 15,00; 20 — 16,00 мол.% PbCl<sub>2</sub>



На рис. 3 приведены некоторые результаты измерений  $R_{\Pi}$  и  $1/\omega C_{\Pi}$ , пересчитанные в единицу поверхности электрода. Как видно из рисунка, уравнения (4) и (5) выполняются удовлетворительно. Это обстоятельство позволило подсчитать коэффициенты диффузии  $Pb^{2+}$ -ионов и плотность тока обмена для свинцового электрода\*. При этом исходная концентрация растворов  $PbCl_2$  в KCl — NaCl (1 : 1) рассчитывалась в предположении об аддитивности молекулярных объемов. Результаты расчетов приведены в таблице.

Сопротивление реакции, ток обмена и коэффициенты диффузии  $Pb^{2+}$ -ионов в расплаве KCl — NaCl при 720°

| $PbCl_2$ ; мол.%<br>доля · 10 <sup>3</sup> | $C_0 \cdot 10^5$ ,<br>моль/см <sup>3</sup> | $\nu$ | $R_p$ , ом·см <sup>2</sup> | $\Delta \cdot 10^5$ ,<br>см <sup>2</sup> /сек | $i_0$ , а/см <sup>2</sup> | $i_0$ расчет,<br>а/см <sup>2</sup> |
|--|--|-------|----------------------------|---|---------------------------|------------------------------------|
| 0,11                                       | 0,26                                       | 1,68  | 0,016                      | 79  | 2,5                       | —                                  |
| 0,12                                       | 0,28                                       | 1,60  | 0,020                      | 75  | 2,1                       | —                                  |
| 0,20                                       | 0,47                                       | 0,85  | 0,023                      | 94  | 1,8                       | —                                  |
| 0,68                                       | 1,60                                       | 0,94  | 0,018                      | 6,5   | 2,3                       | 1,8                                |
| 1,29                                       | 3,00                                       | 0,64  | 0,018                      | 4,0   | 2,3                       | 2,3                                |
| 1,91                                       | 4,30                                       | 0,40  | 0,017                      | 5,0   | 2,5                       | 2,6                                |
| 2,64                                       | 6,00                                       | 0,29  | 0,015                      | 4,9   | 2,8                       | 2,9                                |
| 2,82                                       | 12,00                                      | 0,13  | 0,012                      | 5,2   | 3,5                       | 3,7                                |
| 9,10                                       | 19,30                                      | 0,09  | 0,011                      | 4,9   | 4,2                       | 4,2                                |
| 16,40                                      | 32,00                                      | 0,07  | 0,008                      | 3,1   | 5,3                       | 5,0                                |

Из таблицы видно, что ток обмена свинцового электрода при концентрации  $PbCl_2$  выше 0,02 мол. % ( $c_0 = 0,47 \cdot 10^{-5}$  моль/см<sup>3</sup>) возрастает с увеличением концентрации ионов свинца. При этом зависимость плотности тока обмена от концентрации  $PbCl_2$  удовлетворительно описывается известным уравнением:

$$i_0 = I_0 c_0^\beta \text{ а/см}^2, \quad (7)$$

причем  $I_0 = 72$ ;  $\beta = 0,33$ . Результаты расчета по этому уравнению приведены в последнем столбце таблицы.

\*. Поскольку константа скорости реакции была ниже 1 см/сек, такой расчет в условиях наших опытов является вполне правомерным [2].

Величина  $\beta = 1 - \alpha = 0,33$  характеризует потенциальный барьер разряда ионов  $Pb^{2+}$  и в соответствии с теорией положительна и меньше единицы. Значительная величина тока обмена согласуется с давно установленным фактом неполяризуемости жидких электродов в расплавленных солях [9]. Из уравнения (7) следует, что в чистом расплавленном  $PbCl_2$  при  $720^\circ$  ( $c_0 = 0,017$  моль/л) плотность тока обмена должна составлять  $\sim 16$  а/см<sup>2</sup>. Следовательно, химическая поляризация свинцового катода при этом могла бы быть замечена лишь при плотностях тока не менее  $1-2$  а/см<sup>2</sup>, так как для малых поляризаций при  $720^\circ$  можно полагать справедливым соотношение

$$\Delta\phi_x = 0,042 \frac{i}{i_0} \quad (8)$$

Экспериментальных данных о величине токов обмена в расплавленных солях имеется немного. Токи обмена цинка в расплаве хлорида цинка при  $450-600^\circ$  были определены Ю. В. Баймаковым и Н. Никитенко методом радиоактивных индикаторов [10] и составляли от 0,5 до 3,3 а/см<sup>2</sup> при разных температурах. В работе [7] при  $c_0 = 5 \cdot 10^{-5}$  моль/см<sup>3</sup> были получены на амальгамах в нитратных растворах токи обмена: для  $Pb^{2+} - 14,6$  а/см<sup>2</sup>, для  $Cd^{2+} - 5,5$  а/см<sup>2</sup>, причем  $\beta_{Pb^{2+}} = 0,27$ ,  $\beta_{Cd^{2+}} = 0,40$ .

Величина коэффициента диффузии  $Pb^{2+}$ -ионов в пределах ошибок опыта остается постоянной при концентрациях  $PbCl_2$  от 0,07 мол. % и выше и равна  $(4,8 \pm 1,7) \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/сек [11]. В работе [11] приведены результаты измерения коэффициентов диффузии  $Pb^{2+}$ -ионов в расплаве  $KCl - NaCl$  при  $700-800^\circ$  и концентрации  $PbCl_2$   $2,19 \cdot 10^{-5}$  моль/см<sup>3</sup> методом осциллографической полярографии (по максимальному разрядному току). Результаты работы [11] весьма близки к нашим данным. Величина коэффициента диффузии в расплавленных солях, как показали Китченер, Бокри и Боручка [12], может быть оценена по уравнению Стокса — Эйнштейна

$$\Delta = \frac{kT}{6\pi\mu a} \quad (9)$$

где  $a$  — радиус иона в кристалле;  $\mu$  — вязкость электролита. В нашем случае  $a_{Pb^{2+}} = 1,32 \cdot 10^{-8}$  см,  $\mu = 0,018$  дин·сек/см<sup>2</sup> и  $\Delta = 3,2 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/сек.

Характерной особенностью полученных результатов является резкий скачок коэффициента диффузии и тока обмена при концентрации  $PbCl_2$  меньшей, чем 0,07 мол. %. При низких концентрациях наблюдается рост тока обмена с уменьшением концентрации  $PbCl_2$  и резкое (почти в 20 раз) увеличение коэффициента диффузии.

Заметим, что аналогичный характер зависимости коэффициента диффузии иона  $Ag^+$  в расплавах  $KCl - LiCl$  и  $KNO_3 - NaNO_3$  от концентрации соли серебра был установлен в работе Ю. К. Делимарского и сотрудников [14]. При этом коэффициенты диффузии определялись ими по кривым потенциал — время.

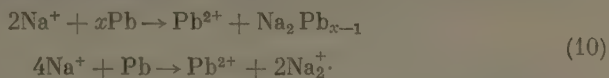
Аномальное поведение свинцового электрода при низких концентрациях ионов свинца в электролите требует специального объяснения. Стационарный потенциал свинцового электрода, измеренный против равновесного свинцового электрода сравнения  $Pb / KCl, NaCl / KCl, NaCl$ , 10 вес. %  $PbCl / Pb$  при  $700^\circ$  равен 0,20 в. Полагая, что стационарный потенциал свинца отвечает определенной концентрации  $Pb^{2+}$ -ионов на поверхности электрода и пренебрегая изменением коэффициента активности  $PbCl_2$ , получим по уравнению Нернста:

$$E = 0,1 \lg \frac{x_1}{x_2} = -0,20 \text{ в,}$$

где  $x = 0,025$  — мольнодолевая концентрация  $PbCl_2$  в электроде сравнения. Отсюда находим мольнодолевую концентрацию  $PbCl_2$  в расплаве



вещающую стационарному потенциалу  $x_2 = 2,5 \cdot 10^{-4}$ , что примерно отвечает той концентрации хлорида свинца, при которой происходит скачок непрерывности в изменении коэффициента диффузии и плотности тока обмена, определяемых из фарадеевского импеданса. Таким образом, обсуждаемое явление логично приписать процессу саморастворения свинца. Помимо, при  $x < 2,5 \cdot 10^{-4}$  ( $c_0 < 0,6 \text{ моль/см}^3$ ) на поверхности стационарного свинцового электрода протекают реакции



Предположение о возможности восстановления ионов натрия (или калия) металлическим свинцом в расплаве не противоречит имеющимся в литературе данным. Известно, например, что натрий и калий образуют со свинцом ряд интерметаллических соединений:  $\text{Na}_2\text{Pb}$ ;  $\text{Na}_3\text{Pb}$ ;  $\text{NaPb}$ ;  $\text{Na}_4\text{Pb}$ ;  $\text{Pb}$ ;  $\text{KPb}$ ;  $\text{KPb}_2$  и  $\text{KPb}_4$  [13]. При этом теплоты образования указанных соединений, как правило, превышают  $10 \text{ ккал/моль}$ . Естественно, это можно приводить к значительной деполяризации при выделении натрия свинцовом катоде.

Мы определяли аналитически концентрацию свинца в расплаве хлорида натрия после 2—3-часовой выдержки при  $850^\circ$  системы  $\text{Pb} / \text{NaCl}$ . Вывесная концентрация хлорида свинца, которая при этом достигалась, составляла  $\sim 0,028 \text{ мол. \%}$ , что весьма близко к расчетной величине.

### Выводы

1. Фарадеевский импеданс в расплавленных хлоридах удовлетворительно описывается уравнениями (1) и (2).
2. Коэффициент диффузии ионов свинца в расплаве равен  $(4,8 \pm 1,7) \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$ .
3. Зависимость тока обмена от концентрации хлорида свинца выражается уравнением (7) при  $I_0 = 72$  и  $\beta = 0,33^\circ$ .
4. При малых концентрациях ионов свинца в электролите имеет место малое изменение тока обмена и кажущихся коэффициентов диффузии, т. е., по-видимому, связано с протеканием реакций типа (10).

Березниковский филиал

Поступила

Всесоюзного алюминиево-магниевого  
института

22.II.1960

### ЛИТЕРАТУРА

- А. И. Попуханская, А. В. Памфилов, Успехи химии, 27, 669, 1958.  
П. Делахей, Новые приборы и методы в электрохимии, Изд. иностр. лит., М., 1957.  
Б. В. Эршлер, Ж. физ. химии, 22, 683, 1344, 1948.  
J. E. B. Randles, Trans. Faraday Soc., 48, 828, 937, 1952.  
H. Gerischer, Z. phys. Chem., 198, 286, 1951; 1, 278, 1954.  
H. Lehtinen and co-work, J. Electrochem. Soc., 102, 598, 1955; 104, 730, 1957.  
J. Barker, R. Faircloth, A. Gardner, Nature, 181, 247, 1958.  
К. Б. Карадеев, Мостовые методы измерений, ГТИ, Киев, 1953.  
С. Карначев, С. Ремпель, Ж. физ. химии, 11, 144, 1938.  
Ю. В. Баймаков, И. Никитенко, Тр. IV Сессии по электрохимии, М., 1959, стр. 329.  
R. B. Stein, J. Electrochem. Soc., 106, 528, 1959.  
J. A. Kitchener, J. O' M. Bockris, A. Z. Borucka, J. Chem. Phys., 24, 1282, 1956.  
M. Sittig, Sodium, its manufacture, properties and uses. Reinhold publ. corp., N. Y., 1956.  
Ю. К. Делюмарский, Б. Ф. Марков, Л. С. Беренблюм, Ж. физ. химии, 27, 1848, 1953.

## THE FARADAIC IMPEDANCE OF LEAD IN MOLTEN CHLORIDES

*E. A. Ukshe and N. G. Bukun (Berezniki)*

## S u m m a r y

Equilibrium at the lead — molten chlorides interface has been investigated. In the molten eutectic of sodium and potassium chlorides containing lead chloride at 700°C the capacity and ohmic resistances have been found to obey the equations:

$$R_n = \frac{RT}{z^2 F^2 c_0} \left[ \frac{1}{k_0} + \left( \frac{2}{\omega \Delta} \right)^{1/2} \right] \quad (1)$$

$$c_n = \frac{z^2 F^2 c_0}{RT} \left( \frac{\Delta}{2\omega} \right)^{1/2} \quad (2)$$

Based on the faradaic impedance data the exchange current density and the diffusion coefficients of  $\text{Pb}^{2+}$  ions have been estimated.

ОБ ЭНЕРГИЯХ ОБРАЗОВАНИЯ И ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ БАРЬЕРАХ  
ВНУТРЕННЕГО ВРАЩЕНИЯ В X-ЗАМЕЩЕННЫХ АЛКАНАХ\*

Ю. Г. Папулов и В. М. Татевский

В работах [1—3] был изложен, а в работе [4] применен к потенциальным барьерам внутреннего вращения метод представления энергии образования молекулы из свободных атомов как суммы энергий попарных взаимодействий атомов на примере алканов. В настоящей работе этот метод распространяется на X-замещенные ( $X = \text{Cl}, \dots$ ) алканы.

Пусть рассматриваются X-замещенные алканы с общей формулой  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2-k}\text{X}_k$ , где  $n$  — число атомов углерода, а  $k$  — число атомов X рассматриваемой молекулы. Обозначим через  $\xi_{\text{CC}}, \xi_{\text{CH}}, \xi_{\text{CX}}$  энергии попарных взаимодействий двух непосредственно связанных атомов C, атомов C и H и атомов C и X соответственно; через  $\eta_{\text{CC}}, \eta_{\text{CH}}, \eta_{\text{CX}}, \eta_{\text{XX}}, \eta_{\text{HX}}, \eta_{\text{HH}}$  — энергии попарных взаимодействий соответственно двух атомов C, атомов C и H, атомов C и X, двух атомов X, атомов H и X и двух атомов H, расположенных в цепи химического действия молекулы через один атом C. Энергии попарных взаимодействий двух атомов C, атомов C и H, атомов C и X, двух атомов X, атомов H и X и двух атомов H, расположенных через два атома в цепи химического действия в *транс*-положении и *«пахматной»* конфигурации молекулы

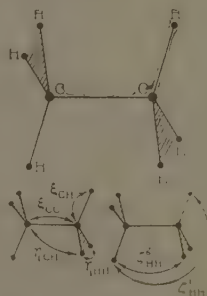


Рис. 1. Виды попарных взаимодействий атомов в «пахматной» конфигурации молекулы этана

обозначим соответственно через  $\xi'_{\text{CC}}, \xi'_{\text{CH}}, \xi'_{\text{CX}}, \xi'_{\text{XX}}, \xi'_{\text{HX}}, \xi'_{\text{HH}}$ ; энергии попарных взаимодействий указанных атомов в *гош*-положении той конфигурации — через  $\xi^g_{\text{CC}}, \xi^g_{\text{CH}}, \xi^g_{\text{CX}}, \xi^g_{\text{XX}}, \xi^g_{\text{HX}}, \xi^g_{\text{HH}}$ . Числа взаимодействий  $\xi_{\text{CC}}, \xi_{\text{CH}}, \xi_{\text{CX}}$  обозначим соответственно через  $x_{\text{CC}}, x_{\text{CH}}, x_{\text{CX}}$ ; числа взаимодействий  $\eta_{\text{CC}}, \eta_{\text{CH}}, \eta_{\text{CX}}, \eta_{\text{XX}}, \eta_{\text{HX}}, \eta_{\text{HH}}$  — соответственно через  $y_{\text{CC}}, y_{\text{CH}}, y_{\text{CX}}, y_{\text{XX}}, y_{\text{HX}}, y_{\text{HH}}$ ; числа взаимодействий  $\xi'_{\text{CC}}, \xi'_{\text{CH}}, \xi'_{\text{CX}}, \xi'_{\text{XX}}, \xi'_{\text{HX}}, \xi'_{\text{HH}}$  — соответственно через  $z'_{\text{CC}}, z'_{\text{CH}}, z'_{\text{CX}}, z'_{\text{XX}}, z'_{\text{HX}}, z'_{\text{HH}}$ ; числа взаимодействий  $\xi^g_{\text{CC}}, \xi^g_{\text{CH}}, \xi^g_{\text{CX}}, \xi^g_{\text{XX}}, \xi^g_{\text{HX}}, \xi^g_{\text{HH}}$  — соответственно через  $z^g_{\text{CC}}, z^g_{\text{CH}}, z^g_{\text{CX}}, z^g_{\text{XX}}, z^g_{\text{HX}}, z^g_{\text{HH}}$ . Тогда, предполагая возможность разложения энергии образования молекулы на энергии попарных взаимодействий атомов, считая каждое взаимодействие данного вида (например,  $\xi^g_{\text{CX}}$ ) одинаковым во всех молекулах гомологического ряда  $k$ -производных алканов и пренебрегая взаимодействиями атомов, удаленных далее чем через два атома в цепи химического действия, для энергии образования X-замещенных алканов будем иметь

$$E_{\text{C}_n\text{H}_{2n+2-k}\text{X}_k} = x_{\text{CC}}\xi_{\text{CC}} + x_{\text{CH}}\xi_{\text{CH}} + x_{\text{CX}}\xi_{\text{CX}} + y_{\text{CC}}\eta_{\text{CC}} + y_{\text{CH}}\eta_{\text{CH}} + y_{\text{CX}}\eta_{\text{CX}} + y_{\text{XX}}\eta_{\text{XX}} + y_{\text{HX}}\eta_{\text{HX}} + y_{\text{HH}}\eta_{\text{HH}} + z'_{\text{CC}}\xi'_{\text{CC}} + z^g_{\text{CC}}\xi^g_{\text{CC}} + z'_{\text{CH}}\xi'_{\text{CH}} + z^g_{\text{CH}}\xi^g_{\text{CH}} + z'_{\text{CX}}\xi'_{\text{CX}} + z^g_{\text{CX}}\xi^g_{\text{CX}} + z'_{\text{XX}}\xi'_{\text{XX}} + z^g_{\text{XX}}\xi^g_{\text{XX}} + z'_{\text{HX}}\xi'_{\text{HX}} + z^g_{\text{HX}}\xi^g_{\text{HX}} + z'_{\text{HH}}\xi'_{\text{HH}} + z^g_{\text{HH}}\xi^g_{\text{HH}} \quad (1)$$

\* X-замещенные алканы рассмотрены в качестве примера. Все результаты справедливы для молекул  $\text{A}_n\text{B}_{2n+2-k}\text{X}_k$ , где A — четырехвалентный, B и X — одновалентные атомы. Обобщение на произвольные молекулы см. [9].

Обозначим далее через  $n_{ij}^{mn}$  числа связей  $C_i^m - C_j^n$ , получающиеся учетом ближайшего окружения вокруг связи  $C - C$  ( $i, j = 1, 2, 3, 4; i \leq j$ ). Эти индексы указывают на первичность, вторичность или четвертичность атома углерода;  $m, n = 0, 1, 2, 3$ ; если  $i = j$ , то  $m \leq n$ ; индекс  $m$  обозначает число атомов X у атома  $C_i$ , индекс  $n$  — число атомов X у атома  $C_j$ ). Для связей  $C_i^m - C_j^n$ , для которых возможна поворотная изомерия (рис. 2), пометим числа связей  $n_{ij}^{mn}$  дополнительным индексом  $k$  —  $\bar{n}_{ij}^{mn, k}$ , где  $k$  может принимать значения 1, 2, 3... по числу изомеров, возможных для данной связи. Сами связи  $C_i^m - C_j^n$ , относящиеся к данным поворотным изомерам, будем обозначать через  $(C_i^m - C_j^n)^k$ . Индексы  $i, j, m, n, k$ , таким образом, могут принимать следующие значения:

$$\begin{aligned} i = 1, j = 1; & \quad m = 0, n = 0; \quad m = 0, n = 1; \quad m = 0, n = 2; \quad m = 0, n = 3; \\ & \quad m = 1, n = 3; \quad m = 2, n = 3; \quad m = 3, n = 3; \\ i = 1, j = 2; & \quad m = 0, n = 0; \quad m = 0, n = 1; \quad m = 0, n = 2; \\ & \quad m = 3, n = 0; \quad m = 3, n = 1; \quad m = 3, n = 2; \\ i = 1, j = 3; & \quad m = 0, n = 0; \quad m = 0, n = 1; \quad m = 3, n = 0; \quad m = 3, n = 1; \\ i = 1, j = 4; & \quad m = 0, n = 0; \quad m = 1, n = 0; \quad m = 2, n = 0; \quad m = 3, n = 0; \\ i = 2, j = 4; & \quad m = 0, n = 0; \quad m = 1, n = 0; \quad m = 2, n = 0; \\ i = 3, j = 4; & \quad m = 0, n = 0; \quad m = 1, n = 0; \\ i = 4, j = 4; & \quad m = 0, n = 0 \end{aligned} \quad (2)$$

для связей, для которых нет поворотной изомерии, и

$$\begin{aligned} i = 1, j = 1; & \quad m = 1, n = 1, k = 1, 2; \quad m = 1, n = 2, k = 1, 2; \\ & \quad m = 2, n = 2, k = 1, 2; \\ i = 1, j = 2; & \quad m = 1, n = 0, k = 1, 2; \quad m = 1, n = 1, k = 1, 2, 3; \\ & \quad m = 1, n = 2, k = 1, 2; \quad m = 2, n = 0, k = 1, 2; \\ & \quad m = 2, n = 1, k = 1, 2, 3; \quad m = 2, n = 2, k = 1, 2; \\ i = 1, j = 3; & \quad m = 1, n = 0, k = 1, 2; \quad m = 1, n = 1, k = 1, 2; \\ & \quad m = 2, n = 0, k = 1, 2; \quad m = 2, n = 1, k = 1, 2; \\ i = 2, j = 2; & \quad m = 0, n = 0, k = 1, 2; \quad m = 0, n = 1, k = 1, 2, 3; \\ & \quad m = 0, n = 2, k = 1, 2; \quad m = 1, n = 1, k = 1, 2, 3, 4, 5; \\ & \quad m = 1, n = 2, k = 1, 2, 3; \quad m = 2, n = 2, k = 1, 2; \\ i = 2, j = 3; & \quad m = 0, n = 0, k = 1, 2; \quad m = 0, n = 1, k = 1, 2; \\ & \quad m = 1, n = 0, k = 1, 2, 3; \quad m = 1, n = 1, k = 1, 2, 3; \\ & \quad m = 2, n = 0, k = 1, 2; \quad m = 1, n = 1, k = 1, 2; \\ i = 3, j = 3; & \quad m = 0, n = 0, k = 1, 2; \quad m = 0, n = 1, k = 1, 2; \\ & \quad m = 1, n = 1, k = 1, 2 \end{aligned} \quad (3)$$

для связей, для которых возможна поворотная изомерия (рис. 2).

Введем также относительные концентрации связей  $(C_i^m - C_j^n)^k$  — числа  $\alpha_{ij}^{mn, k}$  такие, что

$$\alpha_{ij}^{mn, k} = \frac{N_{ij}^{mn, k}}{N_{ij}^{mn}} = \frac{N_{ij}^{mn, k}}{n_{ij}^{mn} N_A} = \frac{\bar{n}_{ij}^{mn, k}}{n_{ij}^{mn}}, \quad (4)$$

$$\bar{n}_{ij}^{mn, k} = \alpha_{ij}^{mn, k} n_{ij}^{mn}, \quad \sum_k \alpha_{ij}^{mn, k} = 1, \quad (5)$$

$$n_{ij}^{mn} = \sum_k n_{ij}^{mn, k} = \sum_k \alpha_{ij}^{mn, k} n_{ij}^{mn}, \quad (6)$$



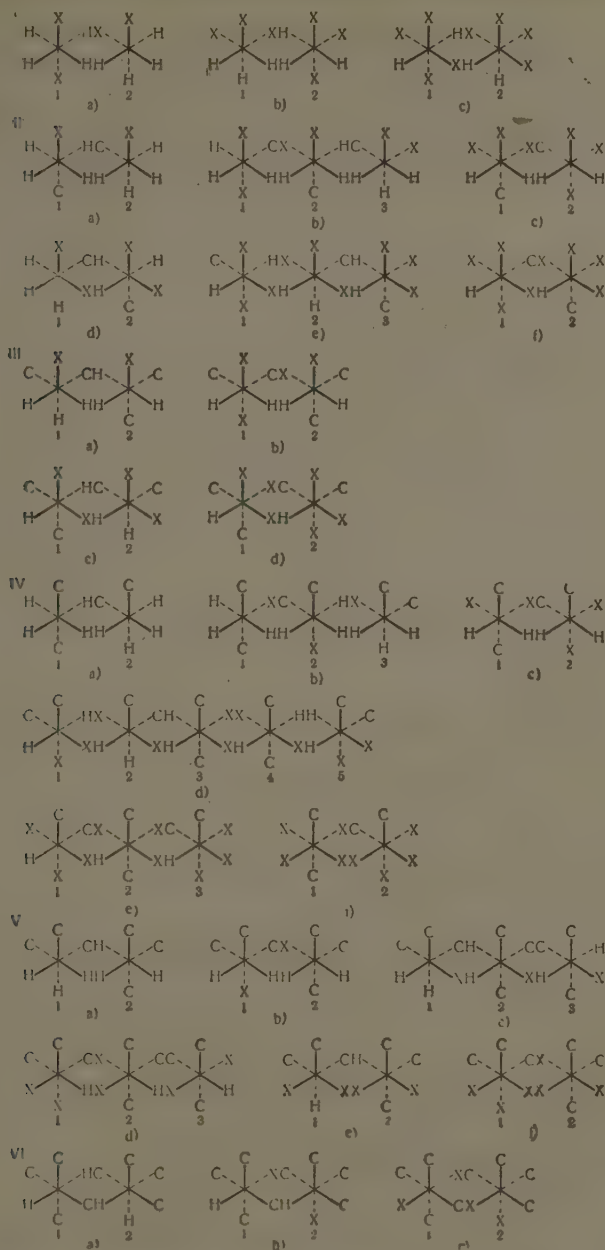


рис. 2. Различные устойчивые расположения (поворотные изомеры) для связей:  $a - C_1^1 - C_1^1$ ,  $b - C_1^1 - C_2^2$ ,  $c - C_2^2 - C_2^2$ , II:  $a_1 - C_1^1 - C_2^0$ ,  $b - C_1^1 - C_1^2$ ,  $c - C_1^1 - C_2^0$ ,  $- C_1^2 - C_2^0$ ,  $e - C_2^1 - C_2^1$ ,  $f - C_2^1 - C_2^2$ , III:  $a - C_1^1 - C_3^0$ ,  $b - C_1^1 - C_3^1$ ,  $c - C_2^1 - C_3^0$ ,  $- C_2^1 - C_3^1$ , IV:  $a - C_2^0 - C_2^0$ ,  $b - C_2^0 - C_2^1$ ,  $c - C_2^0 - C_2^2$ ,  $d - C_2^1 - C_2^1$ ,  $e - C_2^1 - C_2^2$ ,  $- C_2^2 - C_2^2$ , V:  $a - C_2^0 - C_3^0$ ,  $b - C_2^0 - C_3^1$ ,  $c - C_2^1 - C_3^0$ ,  $d - C_2^1 - C_3^1$ ,  $e - C_2^2 - C_3^0$ ,  $- C_2^2 - C_3^1$ , VI:  $a - C_3^0 - C_3^0$ ,  $b - C_3^0 - C_3^1$ ,  $c - C_3^1 - C_3^1$  в «шахматной» конфигурации молекул X-замещенных алканов. Расположения отмечены индексами 1, 2, 3, ...

индексы  $i, j, m, n, k$  принимают значения по (3). Здесь  $\bar{n}_{ij}^{mn, k} = N_{ij}^{mn, k} / N_A$  — среднее число связей  $(C_i^m - C_j^n)^k$  на молекулу;  $N_{ij}^{mn, k}$  — относится к молекулярному веществу, а  $N_A$  — число Авогадро.

Свяжем теперь числа взаимодействий  $x_{CC}, x_{CH}, x_{CX}, y_{CC}, y_{CH}, y_{CX}, y_{XX}, y_{HX}, y_{HH}, z_{CC}^t, z_{CC}^g, z_{CH}^t, z_{CH}^g, z_{CX}^t, z_{CX}^g, z_{XX}^t, z_{XX}^g, z_{HX}^t, z_{HX}^g, z_{HH}^t, z_{HH}^g$  с числами связей  $n_{ij}^{mn}$  ( $n_{ij}^{mn, k}$ ). Можно убедиться, что эти соотношения имеют вид

$$\left. \begin{aligned} x_{CC} &= \sum_{m, n=0}^{4-i, 4-j} \sum_{i, j=1, i \leq j}^4 n_{ij}^{mn}, \\ x_{CH} &= \sum_{m, n=0}^{4-i, 4-j} \sum_{i, j=1, i \leq j}^4 \left( \frac{4-i-m}{i} + \frac{4-j-n}{j} \right) n_{ij}^{mn}, \\ x_{CX} &= \sum_{m, n=0}^{4-i, 4-j} \sum_{i, j=1, i \leq j}^4 \left( \frac{m}{i} + \frac{n}{j} \right) n_{ij}^{mn}, \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

$$\left. \begin{aligned} y_{CC} &= \sum_{m, n=0}^{4-i, 4-j} \sum_{i, j=1, i \leq j}^4 \left( \frac{i-1}{2} + \frac{j-1}{2} \right) n_{ij}^{mn}, \\ y_{CH} &= \sum_{m, n=0}^{4-i, 4-j} \sum_{i, j=1, i \leq j}^4 [(4-i-m) + (4-j-n)] n_{ij}^{mn}, \\ y_{CX} &= \sum_{m, n=0}^{4-i, 4-j} \sum_{i, j=1, i \leq j}^4 (m+n) n_{ij}^{mn}, \\ y_{XX} &= \sum_{m, n=0}^{4-i, 4-j} \sum_{i, j=1, i \leq j}^4 \left[ \frac{(m-1)m}{2i} + \frac{(n-1)n}{2j} \right] n_{ij}^{mn}, \\ y_{HX} &= \sum_{m, n=0}^{4-i, 4-j} \sum_{i, j=1, i \leq j}^4 \left[ \frac{(4-i-m)m}{i} + \frac{(4-j-n)n}{j} \right] n_{ij}^{mn}, \\ y_{HH} &= \sum_{m, n=0}^{4-i, 4-j} \sum_{i, j=1, i \leq j}^4 \left[ \frac{(4-i-m)(3-i-m)}{2i} + \frac{(4-j-n)(3-j-n)}{2j} \right] n_{ij}^{mn}, \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

$$\left. \begin{aligned} z_{CC}^t &= \frac{1}{3} \sum_{m, n=0}^{4-i, 4-j} \sum_{i, j=1, i \leq j}^4 (i-1)(j-1) n_{ij}^{mn} + \frac{1}{3} N_{CC}^{ijmn, k}, \\ z_{CC}^g &= \frac{2}{3} \sum_{m, n=0}^{4-i, 4-j} \sum_{i, j=1, i \leq j}^4 (i-1)(j-1) n_{ij}^{mn} - \frac{1}{3} N_{CC}^{ijmn, k}, \\ z_{CH}^t &= \frac{1}{3} \sum_{m, n=0}^{4-i, 4-j} \sum_{i, j=1, i \leq j}^4 [(i-1)(4-j-n) + (j-1)(4-i-m)] n_{ij}^{mn} + \\ &\quad + \frac{1}{3} N_{CH}^{ijmn, k}, \\ z_{CH}^g &= \frac{2}{3} \sum_{m, n=0}^{4-i, 4-j} \sum_{i, j=1, i \leq j}^4 [(i-1)(4-j-n) + (j-1)(4-i-m)] n_{ij}^{mn} - \\ &\quad - \frac{1}{3} N_{CH}^{ijmn, k}, \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{1}{3} \sum_{m, n=0}^{4-i, 4-j} \sum_{i, j=1, i \leq j}^4 [(i-1)n + (j-1)m] n_{ij}^{mn} + \frac{1}{3} N_{CX}^{ijmn, k}, \\
 &= \frac{2}{3} \sum_{m, n=0}^{4-i, 4-j} \sum_{i, j=1, i \leq j}^4 [(i-1)n + (j-1)m] n_{ij}^{mn} - \frac{1}{3} N_{CX}^{ijmn, k}, \\
 &= \frac{1}{3} \sum_{m, n=0}^{4-i, 4-j} \sum_{i, j=1, i \leq j}^4 (mn) n_{ij}^{mn} + \frac{1}{3} N_{XX}^{ijmn, k}, \\
 &= \frac{2}{3} \sum_{m, n=0}^{4-i, 4-j} \sum_{i, j=1, i \leq j}^4 (mn) n_{ij}^{mn} - \frac{1}{3} N_{XX}^{ijmn, k}, \\
 &= \frac{1}{3} \sum_{m, n=0}^{4-i, 4-j} \sum_{i, j=1, i \leq j}^4 [(4-j-n)m + (4-i-m)n] n_{ij}^{mn} + \\
 &\quad + \frac{1}{3} N_{HX}^{ijmn, k}, \\
 &= \frac{2}{3} \sum_{m, n=0}^{4-i, 4-j} \sum_{i, j=1, i \leq j}^4 [(4-j-n)m + (4-i-m)n] n_{ij}^{mn} - \\
 &\quad - \frac{1}{3} N_{HX}^{ijmn, k}, \\
 &= \frac{1}{3} \sum_{m, n=0}^{4-i, 4-j} \sum_{i, j=1, i \leq j}^4 (4-i-m)(4-j-n) n_{ij}^{mn} + \frac{1}{3} N_{HH}^{ijmn, k}, \\
 &= \frac{2}{3} \sum_{m, n=0}^{4-i, 4-j} \sum_{i, j=1, i \leq j}^4 (4-i-m)(4-j-n) n_{ij}^{mn} - \frac{1}{3} N_{HH}^{ijmn, k};
 \end{aligned} \tag{9}$$

СБ:

$$\begin{aligned}
 N_C^{ijmn, k} &= 2n_{22}^{00,1} - n_{22}^{00,2} + 2n_{22}^{01,1} - n_{22}^{01,2} - n_{22}^{01,3} + 2n_{22}^{02,1} - n_{22}^{02,2} - n_{22}^{11,1} - n_{22}^{11,2} + \\
 &+ 2n_{22}^{11,3} + 2n_{22}^{11,4} - n_{22}^{12,1} - n_{22}^{12,2} + 2n_{22}^{12,3} - n_{22}^{12,4} + 2n_{22}^{22,1} - n_{22}^{22,2} - 2n_{23}^{00,1} + n_{23}^{00,2} - \\
 &- 2n_{23}^{01,1} + n_{23}^{01,2} + n_{23}^{10,1} - 2n_{23}^{10,2} + n_{23}^{10,3} + n_{23}^{11,1} - 2n_{23}^{11,2} + n_{23}^{11,3} - 2n_{23}^{20,1} + \\
 &+ n_{23}^{20,2} - 2n_{23}^{21,1} + n_{23}^{21,2} + 2n_{33}^{00,1} - n_{33}^{00,2} + 2n_{33}^{01,1} - n_{33}^{01,2} + 2n_{33}^{11,1} - n_{33}^{11,2}; \\
 N_{CH}^{ijmn, k} &= -2n_{12}^{10,1} + n_{12}^{10,2} + n_{12}^{11,1} - 2n_{12}^{11,2} + n_{12}^{11,3} - 2n_{12}^{12,1} + n_{12}^{12,2} + 2n_{12}^{20,1} - \\
 &- n_{12}^{20,2} - n_{12}^{21,1} + 2n_{12}^{21,2} - n_{12}^{21,3} + 2n_{12}^{22,1} - n_{12}^{22,2} + 2n_{13}^{10,1} - n_{13}^{10,2} + 2n_{13}^{11,1} - \\
 &- n_{13}^{11,2} - 2n_{13}^{20,1} + n_{13}^{20,2} - 2n_{13}^{21,1} + n_{13}^{21,2} - 4n_{22}^{00,1} + 2n_{22}^{00,2} - 3n_{22}^{01,1} + 3n_{22}^{01,3} - \\
 &- 2n_{22}^{02,1} + n_{22}^{02,2} - 2n_{22}^{11,1} + 4n_{22}^{11,2} - 2n_{22}^{11,3} - 2n_{22}^{11,4} + n_{22}^{11,5} + 2n_{22}^{12,1} - n_{22}^{12,2} - \\
 &- 2n_{22}^{12,3} + 4n_{23}^{00,1} - 2n_{23}^{00,2} + 2n_{23}^{01,1} - n_{23}^{01,2} + 3n_{23}^{10,1} - 3n_{23}^{10,3} + n_{23}^{11,1} - 2n_{23}^{11,2} + \\
 &+ n_{23}^{11,3} + 2n_{23}^{20,1} - n_{23}^{20,2} - 4n_{33}^{00,1} + 2n_{33}^{00,2} - 2n_{33}^{01,1} + n_{33}^{01,2}; \\
 N_{CX}^{ijmn, k} &= 2n_{12}^{10,1} - n_{12}^{10,2} - n_{12}^{11,1} + 2n_{12}^{11,2} - n_{12}^{11,3} + 2n_{12}^{12,1} - n_{12}^{12,2} - 2n_{12}^{20,1} + \\
 &+ n_{12}^{20,2} + n_{12}^{21,1} - 2n_{12}^{21,2} + n_{12}^{21,3} - 2n_{12}^{22,1} + n_{12}^{22,2} - 2n_{13}^{10,1} + n_{13}^{10,2} - 2n_{13}^{11,1} + \\
 &+ n_{13}^{11,2} + 2n_{13}^{20,1} - n_{13}^{20,2} + 2n_{13}^{21,1} - n_{13}^{21,2} - n_{13}^{01,1} + 2n_{22}^{01,2} - n_{22}^{01,3} - 2n_{22}^{02,1} + \\
 &+ n_{22}^{02,2} + 4n_{22}^{11,1} - 2n_{22}^{11,2} - 2n_{22}^{11,3} - 2n_{22}^{11,4} + n_{22}^{11,5} - 3n_{22}^{12,2} + 3n_{22}^{12,3} - 4n_{22}^{22,1} + \\
 &+ 2n_{22}^{22,2} + 2n_{23}^{01,1} - n_{23}^{01,2} + n_{23}^{10,1} - 2n_{23}^{10,2} + n_{23}^{10,3} + 3n_{23}^{11,1} - 3n_{23}^{11,3} + \\
 &+ 2n_{23}^{20,1} - n_{23}^{20,2} + 4n_{23}^{21,1} - 2n_{23}^{21,2} - 2n_{33}^{01,1} + n_{33}^{01,2} - 4n_{33}^{11,1} + 2n_{33}^{11,2};
 \end{aligned}$$

$$2N_{XX}^{ijmn, k} = 2n_{11}^{11,1} - n_{11}^{11,2} - 2n_{11}^{12,1} + n_{11}^{12,2} + 2n_{11}^{22,1} - n_{11}^{22,2} + 2n_{12}^{11,1} - n_{12}^{11,2} - n_{12}^{11,3} - \\ - 2n_{12}^{12,1} + n_{12}^{12,2} + n_{12}^{21,1} + n_{12}^{21,2} - 2n_{12}^{21,3} + 2n_{12}^{22,1} - n_{12}^{22,2} + 2n_{13}^{11,1} - n_{13}^{11,2} - \\ - 2n_{13}^{21,1} + n_{13}^{21,2} - n_{22}^{11,1} + 2n_{22}^{11,2} - n_{22}^{11,3} + 2n_{22}^{11,4} - n_{22}^{11,5} + n_{22}^{12,1} + \\ + n_{22}^{12,2} - 2n_{22}^{12,3} + 2n_{22}^{22,1} - n_{22}^{22,2} - n_{23}^{11,1} - n_{23}^{11,2} + 2n_{23}^{11,3} - 2n_{23}^{21,1} + n_{23}^{21,2} + \\ + 2n_{33}^{11,1} - n_{33}^{11,2};$$

$$N_{HX}^{ijmn, k} = -4n_{11}^{11,1} + 2n_{11}^{11,2} + 4n_{11}^{12,1} - 2n_{11}^{12,2} - 4n_{11}^{22,1} + 2n_{11}^{22,2} - 2n_{12}^{10,1} + \\ + n_{12}^{10,2} - 3n_{12}^{11,1} + 3n_{12}^{11,3} + 2n_{12}^{12,1} - n_{12}^{12,2} + 2n_{12}^{20,1} - n_{12}^{20,2} - 3n_{12}^{21,1} + 3n_{12}^{21,3} - \\ - 2n_{12}^{22,1} - n_{12}^{22,2} + 2n_{13}^{10,1} - n_{13}^{10,2} - 2n_{13}^{11,1} + n_{13}^{11,2} - 2n_{13}^{20,1} + n_{13}^{20,2} + 2n_{13}^{21,1} - \\ - n_{13}^{21,2} + n_{22}^{01,1} - 2n_{22}^{01,2} + n_{22}^{01,3} + 2n_{22}^{02,1} - n_{22}^{02,2} - 2n_{22}^{11,1} - 2n_{22}^{11,2} + 4n_{22}^{11,3} - \\ - 2n_{22}^{11,4} + n_{22}^{11,5} - 2n_{22}^{12,1} + n_{22}^{12,2} + n_{22}^{12,3} - 2n_{23}^{01,1} + n_{23}^{01,2} - n_{23}^{10,1} + 2n_{23}^{10,2} - \\ - n_{23}^{10,3} - n_{23}^{11,1} + 2n_{23}^{11,2} - n_{23}^{11,3} - 2n_{23}^{20,1} + n_{23}^{20,2} + 2n_{33}^{01,1} - n_{33}^{01,2};$$

$$N_{HH}^{ijmn, k} = 2n_{11}^{11,1} - n_{11}^{11,2} - 2n_{11}^{12,1} + n_{11}^{12,2} + 2n_{11}^{22,1} - n_{11}^{22,2} + 2n_{12}^{10,1} - n_{12}^{10,2} + \\ + n_{12}^{11,1} + n_{12}^{11,2} - 2n_{12}^{11,3} - 2n_{12}^{20,1} + n_{12}^{20,2} + 2n_{12}^{21,1} - n_{12}^{21,2} - n_{12}^{21,3} - 2n_{13}^{10,1} + \\ + n_{13}^{10,2} + 2n_{13}^{20,1} - n_{13}^{20,2} + 2n_{22}^{00,1} - n_{22}^{00,2} + n_{22}^{01,1} + n_{22}^{01,2} - 2n_{22}^{01,3} + 2n_{22}^{11,1} - \\ - n_{22}^{11,2} - n_{22}^{11,3} + 2n_{22}^{11,4} - n_{22}^{11,5} - 2n_{23}^{00,1} + n_{23}^{00,2} - n_{23}^{10,1} - n_{23}^{10,2} + 2n_{23}^{10,3} + \\ + 2n_{33}^{00,1} - n_{33}^{00,2}.$$

Вставляя (7) — (9) в (1) и используя (5) — (6), приведем выражение (1) к виду

$$E_{C_n H_{2n+2-k} X_k} = \sum_{m, n=0}^{4-i, 4-j} \sum_{i, j=1, i \leq j}^4 n_{ij}^{mn} B_{ij}^{mn}, \quad [\text{если } i=j, \quad m \leq n, \quad (10)]$$

где

$$B_{ij}^{mn} = \xi_{CC} + \left( \frac{4-i-m}{i} + \frac{4-j-n}{j} \right) \xi_{CH} + \left( \frac{m}{i} + \frac{n}{j} \right) \xi_{CX} + \\ + \left( \frac{i-1}{2} + \frac{j-1}{2} \right) \eta_{CC} + [(4-i-m) + (4-j-n)] \eta_{CH} + (m+n) \eta_{CX} + \\ + \left[ \frac{(m-1)m}{2i} + \frac{(n-1)n}{2j} \right] \eta_{XX} + \left[ \frac{(4-i-m)m}{i} + \frac{(4-j-n)n}{j} \right] \eta_{HX} + \\ + \left[ \frac{(4-i-m)(3-i-m)}{2i} + \frac{(4-j-n)(3-j-n)}{2j} \right] \eta_{HH} + \\ + \frac{1}{3} (i-1) (j-1) (\zeta_{CC}^t + 2\zeta_{CC}^g) + \frac{1}{3} [(i-1)(4-j-n) + \\ + (j-1)(4-i-m)] (\zeta_{CH}^t + 2\zeta_{CH}^g) + \frac{1}{3} [(i-1)n + (j-1)m] (\zeta_{CX}^t + 2\zeta_{CX}^g) + \\ + \frac{1}{3} (mn) (\zeta_{XX}^t + 2\zeta_{XX}^g) + \frac{1}{3} [(4-j-n)m + (4-i-m)n] (\zeta_{HX}^t + 2\zeta_{HX}^g) + \\ + \frac{1}{3} (4-i-m)(4-j-n) (\zeta_{HH}^t + 2\zeta_{HH}^g) + f_{ij}^{mn}, \quad (11)$$

причем все величины  $f_{ij}^{mn}$  равны нулю, за исключением тех, которые относятся к связям, имеющим поворотную изомерию (рис. 2). Для последних

$$\left. \begin{aligned} f_{11}^{11} &= \left( \alpha_{11}^{11,1} - \frac{1}{3} \right) (\zeta_{XX}^t - \zeta_{XX}^g - 2\zeta_{HX}^t + 2\zeta_{HX}^g + \zeta_{HH}^t - \zeta_{HH}^g), \\ f_{11}^{12} &= - \left( \alpha_{11}^{12,1} - \frac{1}{3} \right) (\zeta_{XX}^t - \zeta_{XX}^g - 2\zeta_{HX}^t + 2\zeta_{HX}^g + \zeta_{HH}^t - \zeta_{HH}^g), \\ f_{11}^{22} &= \left( \alpha_{11}^{22,1} - \frac{1}{3} \right) (\zeta_{XX}^t - \zeta_{XX}^g - 2\zeta_{HX}^t + 2\zeta_{HX}^g + \zeta_{HH}^t - \zeta_{HH}^g); \end{aligned} \right\} \quad (12)$$



$$\begin{aligned}
&= \left( \alpha_{12}^{10,1} - \frac{1}{3} \right) (-\zeta_{CH}^t + \zeta_{CH}^g + \zeta_{CX}^t - \zeta_{CX}^g - \zeta_{HX}^t + \\
&+ \zeta_{HX}^g + \zeta_{HH}^t - \zeta_{HH}^g), \\
f_{12}^{11} &= \left( \alpha_{12}^{11,1} - \frac{1}{3} \right) (\zeta_{HX}^t - \zeta_{HX}^g - 2\zeta_{HX}^t + 2\zeta_{HX}^g + \zeta_{HH}^t - \zeta_{HH}^g) + \\
&+ \left( \alpha_{12}^{11,2} - \frac{1}{3} \right) (-\zeta_{CH}^t + \zeta_{CH}^g + \zeta_{CX}^t - \zeta_{CX}^g - \zeta_{HX}^t + \zeta_{HX}^g + \zeta_{HH}^t - \zeta_{HH}^g), \\
&= \left( \alpha_{12}^{12,1} - \frac{1}{3} \right) (-\zeta_{CH}^t + \zeta_{CH}^g + \zeta_{CX}^t - \zeta_{CX}^g - \zeta_{HX}^t + \zeta_{HX}^g + \zeta_{HH}^t - \zeta_{HH}^g), \\
&= - \left( \alpha_{12}^{20,1} - \frac{1}{3} \right) (-\zeta_{CH}^t + \zeta_{CH}^g + \zeta_{CX}^t - \zeta_{CX}^g - \zeta_{HX}^t + \zeta_{HX}^g + \zeta_{HH}^t - \zeta_{HH}^g), \\
f_{12}^{21} &= \left( \alpha_{12}^{21,1} - \frac{1}{3} \right) (\zeta_{HX}^t - \zeta_{HX}^g - 2\zeta_{HX}^t + 2\zeta_{HX}^g + \zeta_{HH}^t - \zeta_{HH}^g) - \\
&- \left( \alpha_{12}^{21,2} - \frac{1}{3} \right) (-\zeta_{CH}^t + \zeta_{CH}^g + \zeta_{CX}^t - \zeta_{CX}^g - \zeta_{HX}^t + \zeta_{HX}^g + \zeta_{HH}^t - \zeta_{HH}^g), \\
&= \left( \alpha_{12}^{22,1} - \frac{1}{3} \right) (-\zeta_{CH}^t + \zeta_{CH}^g + \zeta_{CX}^t - \zeta_{CX}^g - \zeta_{HX}^t + \zeta_{HX}^g + \\
&+ \zeta_{HX}^t - \zeta_{HX}^g);
\end{aligned} \tag{13}$$

$$\begin{aligned}
f_{13}^{10} &= - \left( \alpha_{13}^{10,1} - \frac{1}{3} \right) (-\zeta_{CH}^t + \zeta_{CH}^g + \zeta_{CX}^t - \zeta_{CX}^g - \\
&- \zeta_{HX}^t + \zeta_{HX}^g + \zeta_{HH}^t - \zeta_{HH}^g), \\
f_{13}^{11} &= - \left( \alpha_{13}^{11,1} - \frac{1}{3} \right) (-\zeta_{CH}^t + \zeta_{CH}^g + \zeta_{CX}^t - \zeta_{CX}^g - \\
&- \zeta_{HX}^t + \zeta_{HX}^g + \zeta_{HH}^t - \zeta_{HH}^g), \\
f_{13}^{20} &= + \left( \alpha_{13}^{20,1} - \frac{1}{3} \right) (-\zeta_{CH}^t + \zeta_{CH}^g + \zeta_{CX}^t - \zeta_{CX}^g - \\
&- \zeta_{HX}^t + \zeta_{HX}^g + \zeta_{HH}^t - \zeta_{HH}^g), \\
f_{13}^{21} &= + \left( \alpha_{13}^{21,1} - \frac{1}{3} \right) (-\zeta_{CH}^t + \zeta_{CH}^g + \zeta_{CX}^t - \zeta_{CX}^g - \\
&- \zeta_{HX}^t + \zeta_{HX}^g + \zeta_{HH}^t - \zeta_{HH}^g);
\end{aligned} \tag{14}$$

$$\begin{aligned}
f_{22}^{00} &= \left( \alpha_{22}^{00,1} - \frac{1}{3} \right) (\zeta_{CC}^t - \zeta_{CC}^g - 2\zeta_{CH}^t + 2\zeta_{CH}^g + \zeta_{HH}^t - \zeta_{HH}^g), \\
f_{22}^{01} &= \left( \alpha_{22}^{01,1} - \frac{1}{3} \right) (\zeta_{CC}^t - \zeta_{CC}^g - 2\zeta_{CH}^t + 2\zeta_{CH}^g + \\
&+ \zeta_{HH}^t - \zeta_{HH}^g) + \left( \alpha_{22}^{01,2} - \frac{1}{3} \right) (-\zeta_{CH}^t + \zeta_{CH}^g + \zeta_{CX}^t - \zeta_{CX}^g - \\
&- \zeta_{HX}^t + \zeta_{HX}^g + \zeta_{HH}^t - \zeta_{HH}^g), \\
f_{22}^{02} &= \left( \alpha_{22}^{02,1} - \frac{1}{3} \right) (\zeta_{CC}^t - \zeta_{CC}^g - \zeta_{CH}^t + \zeta_{CH}^g - \zeta_{CX}^t + \zeta_{CX}^g + \\
&+ \zeta_{HX}^t - \zeta_{HX}^g), \\
f_{22}^{11} &= \alpha_{22}^{11,1} (-\zeta_{CH}^t + \zeta_{CH}^g + \zeta_{CX}^t - \zeta_{CX}^g - \zeta_{HX}^t + \zeta_{HX}^g + \\
&+ \zeta_{HH}^t - \zeta_{HH}^g) - \alpha_{22}^{11,2} (-\zeta_{CH}^t + \zeta_{CH}^g + \zeta_{CX}^t - \zeta_{CX}^g - \\
&- \zeta_{HX}^t + \zeta_{HX}^g + \zeta_{HH}^t - \zeta_{HH}^g) + \\
&+ \alpha_{22}^{11,3} (\zeta_{CC}^t - \zeta_{CC}^g - \zeta_{CH}^t + \zeta_{CH}^g - \zeta_{CX}^t + \zeta_{CX}^g + \zeta_{HX}^t - \zeta_{HX}^g) + \\
&+ \left( \alpha_{22}^{11,4} - \frac{1}{3} \right) (\zeta_{CC}^t - \zeta_{CC}^g - \zeta_{CH}^t + \zeta_{CH}^g - \zeta_{CX}^t + \zeta_{CX}^g + \\
&+ \zeta_{HX}^t - \zeta_{HX}^g - \zeta_{HH}^t + \zeta_{HH}^g + \zeta_{HH}^t - \zeta_{HH}^g),
\end{aligned} \tag{15}$$

$$\left. \begin{aligned} f_{22}^{12} = & - \left( \alpha_{22}^{12,1} - \frac{1}{3} \right) \left( -\zeta_{CH}^t + \zeta_{CH}^g + \zeta_{CX}^t - \zeta_{CH}^g - \zeta_{XX}^t + \zeta_{XX}^g + \right. \\ & \left. + \zeta_{HX}^t - \zeta_{HX}^g \right) + \\ & + \left( \alpha_{22}^{12,2} - \frac{1}{3} \right) \left( \zeta_{CC}^t - \zeta_{CC}^g - 2\zeta_{CX}^t + 2\zeta_{CX}^g + \zeta_{XX}^t - \zeta_{XX}^g \right), \\ f_{22}^{22} = & \left( \alpha_{22}^{22,1} - \frac{1}{3} \right) \left( \zeta_{CC}^t - \zeta_{CC}^g - 2\zeta_{CX}^t + 2\zeta_{CX}^g + \zeta_{XX}^t - \zeta_{XX}^g \right); \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

$$\left. \begin{aligned} f_{23}^{00} = & - \left( \alpha_{23}^{00,1} - \frac{1}{3} \right) \left( \zeta_{CC}^t - \zeta_{CC}^g - 2\zeta_{CH}^t + 2\zeta_{CH}^g + \zeta_{HH}^t - \zeta_{HH}^g \right), \\ f_{23}^{01} = & - \left( \alpha_{23}^{01,1} - \frac{1}{3} \right) \left( \zeta_{CC}^t - \zeta_{CC}^g - \zeta_{CH}^t + \zeta_{CH}^g - \zeta_{CX}^t + \zeta_{CX}^g + \right. \\ & \left. + \zeta_{HX}^t - \zeta_{HX}^g \right), \\ f_{23}^{10} = & - \left( \alpha_{23}^{10,1} - \frac{1}{3} \right) \left( \zeta_{CC}^t - \zeta_{CC}^g - 2\zeta_{CH}^t - 2\zeta_{CH}^g + \zeta_{HH}^t - \zeta_{HH}^g \right) - \\ & - \left( \alpha_{23}^{10,2} - \frac{1}{3} \right) \left( -\zeta_{CH}^t + \zeta_{CH}^g + \zeta_{CX}^t - \zeta_{CX}^g - \zeta_{HX}^t + \zeta_{HX}^g + \right. \\ & \left. + \zeta_{HH}^t - \zeta_{HH}^g \right), \\ f_{23}^{11} = & - \left( \alpha_{23}^{11,1} - \frac{1}{3} \right) \left( \zeta_{CC}^t - \zeta_{CC}^g - 2\zeta_{CX}^t + 2\zeta_{CX}^g + \zeta_{XX}^t - \zeta_{XX}^g \right) + \\ & + \left( \alpha_{23}^{11,2} - \frac{1}{3} \right) \left( \zeta_{CH}^t + \zeta_{CH}^g + \zeta_{CX}^t - \zeta_{CX}^g - \zeta_{XX}^t + \zeta_{XX}^g + \right. \\ & \left. + \zeta_{HX}^t - \zeta_{HX}^g \right), \\ f_{23}^{20} = & - \left( \alpha_{23}^{20,1} - \frac{1}{3} \right) \left( \zeta_{CC}^t - \zeta_{CC}^g - \zeta_{CH}^t + \zeta_{CH}^g - \zeta_{CX}^t + \zeta_{CX}^g + \right. \\ & \left. + \zeta_{HX}^t - \zeta_{HX}^g \right), \\ f_{23}^{21} = & - \left( \alpha_{23}^{21,1} - \frac{1}{3} \right) \left( \zeta_{CC}^t - \zeta_{CC}^g - 2\zeta_{CX}^t + 2\zeta_{CX}^g + \zeta_{XX}^t - \zeta_{XX}^g \right); \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

$$\left. \begin{aligned} f_{33}^{00} = & \left( \alpha_{33}^{00,1} - \frac{1}{3} \right) \left( \zeta_{CC}^t - \zeta_{CC}^g - 2\zeta_{CH}^t + 2\zeta_{CH}^g + \zeta_{HH}^t - \zeta_{HH}^g \right), \\ f_{33}^{01} = & \left( \alpha_{33}^{01,1} - \frac{1}{3} \right) \left( \zeta_{CC}^t - \zeta_{CC}^g - \zeta_{CH}^t + \zeta_{CH}^g - \zeta_{CX}^t + \zeta_{CX}^g + \right. \\ & \left. + \zeta_{HX}^t - \zeta_{HX}^g \right), \\ f_{33}^{11} = & \left( \alpha_{33}^{11,1} - \frac{1}{3} \right) \left( \zeta_{CC}^t - \zeta_{CC}^g - 2\zeta_{CX}^t + 2\zeta_{CX}^g + \zeta_{XX}^t - \zeta_{XX}^g \right). \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Мы получили для энергии образования молекул X-замещенных алканов формулу (10) с 55 постоянными величинами  $B_{ij}^{mn}$ . Путем классификации связей C—C, C—H и C—X на отдельные подтипы этой формулы был ранее установлен Ю. А. Пентинным [5]. Однако из того приближения, которое было использовано здесь, следует, что число независимых констант среди постоянных  $B_{ij}^{mn}$  в формуле (10) является меньшим. Действительно, раскроем в (11) скобки и соберем свободные от индексов члены и члены соответственно перед индексами  $[(4-i)/i + (4-j)/j]$ ,  $(i+j)$ ,  $(ij)$ ,  $(m/i + n/j)$ ,  $(m^2/i + n^2/j)$ ,  $(in+jm)$ ,  $(m+n)$ ,  $(mn)$ . Получим

$$\begin{aligned} B_{ij}^{mn} = & C + \left( \frac{4-i}{i} + \frac{4-j}{j} \right) h_0 + (i+j) \Delta + (ij) \tau + \left( \frac{m}{i} + \frac{n}{j} \right) K + \\ & + \left( \frac{m^2}{i} + \frac{n^2}{j} \right) L + (in+jm) \lambda + (m+n) \mu + (mn) \omega + f_{ij}^{mn}, \end{aligned} \quad (18)$$

де

$$\begin{aligned}
 C &= \xi_{CC} - \eta_{CC} + 8\eta_{CH} - 4\eta_{HH} + \\
 &+ \frac{1}{3}(\xi_{CC}^t + 2\xi_{CC}^g) - \frac{8}{3}(\xi_{CH}^t + 2\xi_{CH}^g) + \frac{16}{3}(\xi_{HH}^t + 2\xi_{HH}^g); \\
 h_0 &= \xi_{CH} + \frac{3}{2}\eta_{HH}; \\
 \Delta &= \frac{1}{2}\eta_{CC} - \eta_{CH} + \frac{1}{2}\eta_{HH} - \frac{1}{3}(\xi_{CC}^t + 2\xi_{CC}^g) + \frac{5}{3}(\xi_{CH}^t + 2\xi_{CH}^g) - \\
 &- \frac{4}{3}(\xi_{HH}^t + 2\xi_{HH}^g); \\
 \tau &= \frac{1}{3}(\xi_{CC}^t + 2\xi_{CC}^g) - \frac{2}{3}(\xi_{CH}^t + 2\xi_{CH}^g) + \frac{1}{3}(\xi_{HH}^t + 2\xi_{HH}^g); \\
 K &= -\xi_{CH} + \xi_{CH} - \frac{1}{2}\eta_{CH} + 4\eta_{CH} - \frac{7}{2}\eta_{HH}; \\
 L &= -\frac{1}{2}\eta_{CH} + \eta_{CH} - \frac{1}{2}\eta_{HH}; \\
 \lambda &= -\frac{1}{3}(\xi_{CH}^t + 2\xi_{CH}^g) + \frac{1}{3}(\xi_{CH}^t + 2\xi_{CH}^g) - \frac{1}{3}(\xi_{HH}^t + 2\xi_{HH}^g) + \\
 &+ \frac{1}{3}(\xi_{HH}^t + 2\xi_{HH}^g); \\
 \mu &= -\eta_{CH} + \eta_{CH} - \eta_{CH} + \eta_{HH} - \frac{1}{3}(\xi_{CH}^t + 2\xi_{CH}^g) + \frac{4}{3}(\xi_{HH}^t + 2\xi_{HH}^g) - \\
 &- \frac{4}{3}(\xi_{HH}^t + 2\xi_{HH}^g); \\
 \omega &= \frac{1}{2}(\xi_{CH}^t + 2\xi_{CH}^g) - \frac{2}{3}(\xi_{HH}^t + 2\xi_{HH}^g) + \frac{1}{3}(\xi_{HH}^t + 2\xi_{HH}^g)
 \end{aligned} \quad (19)$$

Согласно (18), всю совокупность постоянных  $B_{ij}^{mn}$  можно представить в виде линейных комбинаций 9 постоянных  $C, h_0, \Delta, \tau, K, L, \lambda, \mu$ , и 28 постоянных  $f_{ij}^{mn}$ , т. е. всего 37 постоянных. Следовательно, число независимых констант среди 55 постоянных  $B_{ij}^{mn}$  равно 37. Энергию образования молекулы можно также записать через эти 37 постоянных

$$\begin{aligned}
 E_{C_nH_{2n+2-k}X_k} &= (n-1)C + (2n+2-k)h_0 + \\
 &+ \Delta \sum_{m,n=0}^{4-i, 4-j} \sum_{i,j=1, i \leq j}^4 (i+j)n_{ij}^{mn} + \\
 &+ \tau \sum_{m,n=0}^{4-i, 4-j} \sum_{i,j=1, i \leq j}^4 (ij)n_{ij}^{mn} + kK + L \sum_{m,n=0}^{4-i, 4-j} \sum_{i,j=1, i \leq j}^4 \left(\frac{m^2}{i} + \frac{n^2}{j}\right)n_{ij}^{mn} + \\
 &+ \lambda \sum_{m,n=0}^{4-i, 4-j} \sum_{i,j=1, i \leq j}^4 (in+jm)n_{ij}^{mn} + \mu \sum_{m,n=0}^{4-i, 4-j} \sum_{i,j=1, i \leq j}^4 (m+n)n_{ij}^{mn} + \\
 &+ \omega \sum_{m,n=0}^{4-i, 4-j} \sum_{i,j=1, i \leq j}^4 (mn)n_{ij}^{mn} + \sum_{m,n,i,j} f_{ij}^{mn} n_{ij}^{mn}.
 \end{aligned} \quad (20)$$

Заметим, что если пренебрежем поворотной изомерией, т. е. положим  $f_{ij}^{mn} = 0$  (это достигается, когда  $\xi_{CC}^t = \xi_{CC}^g, \dots$ ), то для энергии образования молекулы получим формулу с 9 постоянными:  $C, h_0, \Delta, \tau, K, L, \lambda, \mu, \omega$ . Если пренебрежем  $\xi$ -взаимодействиями вообще, то получим формулу с 6 постоянными:  $C, h_0, \Delta, K, L, \mu$ ; если далее пренебрежем еще и  $\eta$ -взаимодействиями, то получим формулу

с 3 постоянными:  $C$ ,  $h_0$ ,  $K$ . Все эти формулы могут иметь непосредственный практический смысл.

Отметим, что нетрудно дать формуле (10) квантовомеханическое обоснование с точки зрения метода двухэлектронных функций или метода валентных связей или метода молекулярных орбит, как это было сделано в работах [6—8] для алканов.

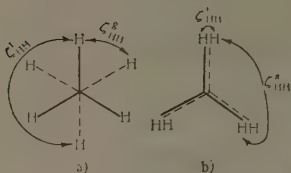


Рис. 3. «Шахматная» (а) и затененная (б) конфигурации и виды попарных взаимодействий атомов через два в молекуле этана

(рис. 3). Числа взаимодействий  $\xi_{CC}$ ,  $\xi'_{CC}$ ,  $\xi_{CH}$ ,  $\xi'_{CH}$ ,  $\xi_{CX}$ ,  $\xi'_{CX}$ ,  $\xi_{XX}$ ,  $\xi'_{XX}$ ,  $\xi_{NH}$ ,  $\xi'_{NH}$ ,  $\xi_{NN}$ ,  $\xi'_{NN}$  в молекуле обозначим соответственно через  $z_{CC}$ ,  $z'_{CC}$ ,  $z_{CH}$ ,  $z'_{CH}$ ,  $z_{CX}$ ,  $z'_{CX}$ ,  $z_{XX}$ ,  $z'_{XX}$ ,  $z_{NH}$ ,  $z'_{NH}$ ,  $z_{NN}$ ,  $z'_{NN}$ . Принимая каждое взаимодействие данного вида (например,  $\xi_{CX}$ ) одинаковым во всех молекулах, для энергии образования молекул X-замещенных алканов в затененной конфигурации молекулы будем иметь

$$E_{C_n H_{2n+2-k} X_k} = x_{CC} \xi_{CC} + x_{CH} \xi_{CH} + x_{CX} \xi_{CX} + y_{CC} \eta_{CC} + y_{CH} \eta_{CH} + y_{CX} \eta_{CX} + y_{XX} \eta_{XX} + y_{NH} \eta_{NH} + y_{NN} \eta_{NN} + z'_{CC} \xi'_{CC} + z'_{CC} \xi'_{CC} + z'_{CH} \xi'_{CH} + z'_{CH} \xi'_{CH} + z'_{CX} \xi'_{CX} + z'_{CX} \xi'_{CX} + z'_{XX} \xi'_{XX} + z'_{XX} \xi'_{XX} + z'_{NH} \xi'_{NH} + z'_{NH} \xi'_{NH} + z'_{NN} \xi'_{NN} + z'_{NN} \xi'_{NN}. \quad (21)$$

Возьмем разность между энергиями образования молекул в затененной (21) «шахматной» (1) конфигурациях:

$$\Delta E^+ = E_{C_n H_{2n+2-k} X_k}^* - E_{C_n H_{2n+2-k} X_k}. \quad (22)$$

Будем выбирать затененную и «шахматную» конфигурации молекулы так, чтобы у нас всегда выполнялись соотношения

$$\begin{aligned} z_{CC}^* &= z_{CC}^t \equiv z_{CC}^*, & z_{CC}^{**} &= z_{CC}^g \equiv z_{CC}^{**}, \\ z_{CH}^* &= z_{CH}^t \equiv z_{CH}^*, & z_{CH}^{**} &= z_{CH}^g \equiv z_{CH}^{**}, \\ z_{CX}^* &= z_{CX}^t \equiv z_{CX}^*, & z_{CX}^{**} &= z_{CX}^g \equiv z_{CX}^{**}, \\ z_{XX}^* &= z_{XX}^t \equiv z_{XX}^*, & z_{XX}^{**} &= z_{XX}^g \equiv z_{XX}^{**}, \\ z_{NH}^* &= z_{NH}^t \equiv z_{NH}^*, & z_{NH}^{**} &= z_{NH}^g \equiv z_{NH}^{**}, \\ z_{NN}^* &= z_{NN}^t \equiv z_{NN}^*, & z_{NN}^{**} &= z_{NN}^g \equiv z_{NN}^{**}. \end{aligned} \quad (23)$$

(рис. 4). Тогда разность  $\Delta E^+$  (22) можно привести к виду

$$\begin{aligned} \Delta E^+ &= z_{CC}^* \xi_{CC}^* + z_{CC}^{**} \xi_{CC}^{**} + z_{CH}^* \xi_{CH}^* + z_{CH}^{**} \xi_{CH}^{**} + z_{CX}^* \xi_{CX}^* + \\ &+ z_{CX}^{**} \xi_{CX}^{**} + z_{XX}^* \xi_{XX}^* + z_{XX}^{**} \xi_{XX}^{**} + z_{NH}^* \xi_{NH}^* + z_{NH}^{**} \xi_{NH}^{**} + z_{NN}^* \xi_{NN}^* + z_{NN}^{**} \xi_{NN}^{**}, \end{aligned} \quad (24)$$



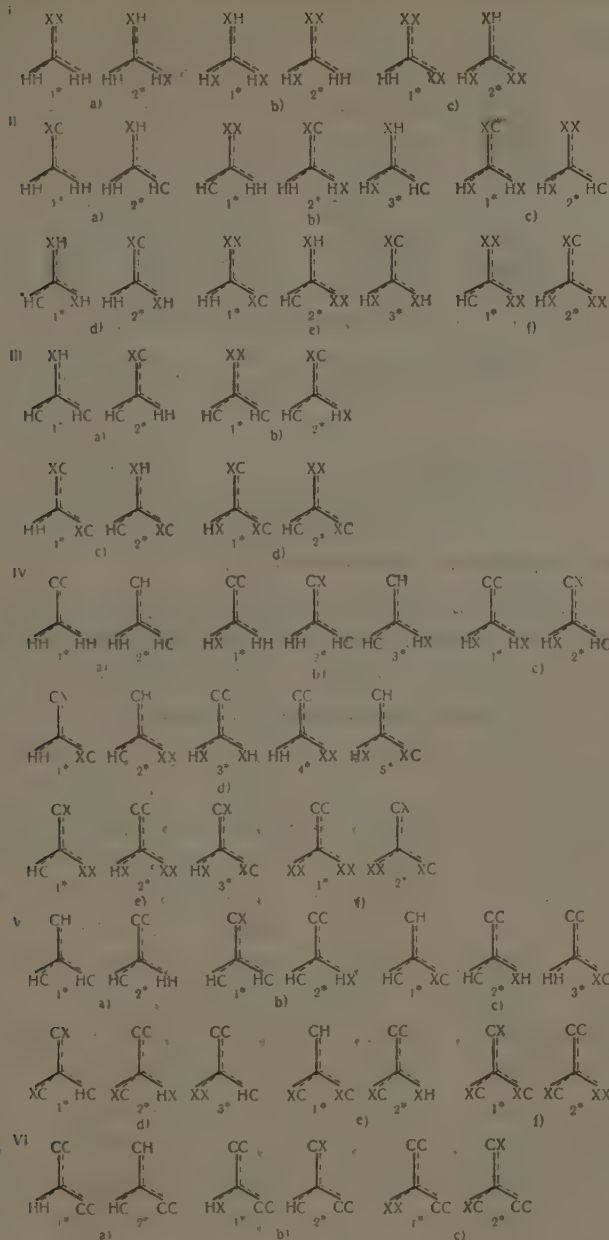


Рис. 4. Различные расположения для связей: I: a— $C_1^1-C_1^1$ , b— $C_1^1-C_2^2$ , c— $C_1^2-C_1^2$ , d— $C_1^2-C_2^2$ , e— $C_2^2-C_2^2$ , f— $C_2^2-C_3^3$ ; II: a— $C_1^1-C_2^2$ , b— $C_1^1-C_3^3$ , c— $C_1^2-C_2^2$ , d— $C_1^2-C_3^3$ , e— $C_2^2-C_2^2$ , f— $C_2^2-C_3^3$ ; III: a— $C_1^1-C_2^2$ , b— $C_1^1-C_3^3$ , c— $C_2^2-C_2^2$ , d— $C_2^2-C_3^3$ , e— $C_3^3-C_3^3$ , f— $C_3^3-C_3^3$ ; IV: a— $C_1^1-C_2^2$ , b— $C_1^1-C_3^3$ , c— $C_2^2-C_2^2$ , d— $C_2^2-C_3^3$ , e— $C_3^3-C_3^3$ , f— $C_3^3-C_3^3$ ; V: a— $C_1^1-C_2^2$ , b— $C_1^1-C_3^3$ , c— $C_2^2-C_2^2$ , d— $C_2^2-C_3^3$ , e— $C_3^3-C_3^3$ , f— $C_3^3-C_3^3$ ; VI: a— $C_1^1-C_2^2$ , b— $C_1^1-C_3^3$ , c— $C_2^2-C_2^2$ , d— $C_2^2-C_3^3$ , e— $C_3^3-C_3^3$ , f— $C_3^3-C_3^3$  в затененной конфигурации молекул X-замещенных алканов. Расположения отмечены индексами 1°, 2°, 3°.

где

$$\begin{aligned}
 \zeta_{CC}^* &= \zeta_{CC}' - \zeta_{CC}^t, & \zeta_{CC}^{**} &= \zeta_{CC}'' - \zeta_{CC}^g, \\
 \zeta_{CH}^* &= \zeta_{CH}' - \zeta_{CH}^t, & \zeta_{CH}^{**} &= \zeta_{CH}'' - \zeta_{CH}^g, \\
 \zeta_{CX}^* &= \zeta_{CX}' - \zeta_{CX}^t, & \zeta_{CX}^{**} &= \zeta_{CX}'' - \zeta_{CX}^g, \\
 \zeta_{XX}^* &= \zeta_{XX}' - \zeta_{XX}^t, & \zeta_{XX}^{**} &= \zeta_{XX}'' - \zeta_{XX}^g, \\
 \zeta_{HX}^* &= \zeta_{HX}' - \zeta_{HX}^t, & \zeta_{HX}^{**} &= \zeta_{HX}'' - \zeta_{HX}^g, \\
 \zeta_{HH}^* &= \zeta_{HH}' - \zeta_{HH}^t, & \zeta_{HH}^{**} &= \zeta_{HH}'' - \zeta_{HH}^g.
 \end{aligned} \tag{25}$$

Используя (9), приведем выражение (24) к виду

$$\Delta E^t = \sum_{m,n,i,j} n_{ij}^{mn} v_{ij}^{mn} + \sum_k \sum_{m,n,i,j} n_{ij}^{mn,k} v_{ij}^{mn,k}, \tag{26}$$

где

$$\begin{aligned}
 v_{ij}^{mn} &= (i-1)(j-1)\sigma^* + [(i-1)(4-j-n) + (j-1)(4-i-m)]\pi^* + \\
 &+ [(i-1)n + (j-1)m]\rho^* + (mn)\tau^* + [(4-j-n)m + (4-i-m)n]\nu^* + \\
 &+ (4-i-m)(4-j-n)\theta^*,
 \end{aligned} \tag{27}$$

если индексы принимают значение по (2), и

$$\begin{aligned}
 v_{ij}^{mn,k} &= (i-1)(j-1)\sigma^* + [(i-1)(4-j-n) + (j-1)(4-i-m)]\pi^* + \\
 &+ [(i-1)n + (j-1)m]\rho^* + (mn)\tau^* + [(4-j-n)m + (4-i-m)n]\nu^* + \\
 &+ (4-i-m)(4-j-n)\theta^* + \Phi_{ij}^{mn,k},
 \end{aligned} \tag{28}$$

если индексы принимают значение по (3); причем

$$\begin{aligned}
 &\text{если } i=1, \quad j=1, \quad m=1, \quad n=1, \quad k=1, \quad \Phi_{ij}^{mn,k} = 2f_1^+, \\
 &\quad \text{при } k=2, \quad \Phi_{ij}^{mn,k} = -f_1^+; \\
 &\text{если } i=1, \quad j=1, \quad m=1, \quad n=2, \quad k=1, \quad \Phi_{ij}^{mn,k} = -2f_1^+, \\
 &\quad \text{при } k=2, \quad \Phi_{ij}^{mn,k} = f_1^+; \\
 &\text{если } i=1, \quad j=1, \quad m=2, \quad n=2, \quad k=1, \quad \Phi_{ij}^{mn,k} = 2f_1^+, \\
 &\quad \text{при } k=2, \quad \Phi_{ij}^{mn,k} = -f_1^+; \\
 &\text{если } i=1, \quad j=2, \quad m=1, \quad n=0, \quad k=1, \quad \Phi_{ij}^{mn,k} = 2f_2^+, \\
 &\quad \text{при } k=2, \quad \Phi_{ij}^{mn,k} = -f_2^+; \\
 &\text{если } i=1, \quad j=2, \quad m=1, \quad n=1, \quad k=1, \quad \Phi_{ij}^{mn,k} = 2f_1^+ - f_2^+, \\
 &\quad \text{при } k=2, \quad \Phi_{ij}^{mn,k} = -f_1^+ + 2f_2^+, \\
 &\quad \text{при } k=3, \quad \Phi_{ij}^{mn,k} = -f_1^+ - 2f_2^+; \\
 &\text{если } i=1, \quad j=2, \quad m=1, \quad n=2, \quad k=1, \quad \Phi_{ij}^{mn,k} = 2f_3^+, \\
 &\quad \text{при } k=2, \quad \Phi_{ij}^{mn,k} = -f_3^+; \\
 &\text{если } i=1, \quad j=2, \quad m=2, \quad n=0, \quad k=1, \quad \Phi_{ij}^{mn,k} = -2f_2^+, \\
 &\quad \text{при } k=2, \quad \Phi_{ij}^{mn,k} = f_2^+; \\
 &\text{если } i=1, \quad j=2, \quad m=2, \quad n=1, \quad k=1, \quad \Phi_{ij}^{mn,k} = 2f_1^+ + f_3^+, \\
 &\quad \text{при } k=2, \quad \Phi_{ij}^{mn,k} = -f_1^+ - 2f_3^+, \\
 &\quad \text{при } k=3, \quad \Phi_{ij}^{mn,k} = -f_1^+ + f_3^+; \\
 &\text{если } i=1, \quad j=2, \quad m=2, \quad n=2, \quad k=1, \quad \Phi_{ij}^{mn,k} = -2f_3^+, \\
 &\quad \text{при } k=2, \quad \Phi_{ij}^{mn,k} = f_3^+.
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&\text{если } i = 1, \quad j = 3, \quad m = 1, \quad n = 0, \quad k = 1, \quad \Phi_{ij}^{mn, k} = -2f_2^+, \\
&\quad \text{при } k = 2, \quad \Phi_{ij}^{mn, k} = f_2^+; \\
&\text{если } i = 1, \quad j = 3, \quad m = 1, \quad n = 1, \quad k = 1, \quad \Phi_{ij}^{mn, k} = -2f_3^+, \\
&\quad \text{при } k = 2, \quad \Phi_{ij}^{mn, k} = f_3^+; \\
&\text{если } i = 1, \quad j = 3, \quad m = 2, \quad n = 0, \quad k = 1, \quad \Phi_{ij}^{mn, k} = 2f_2^+, \\
&\quad \text{при } k = 2, \quad \Phi_{ij}^{mn, k} = -f_2^+; \\
&\text{если } i = 1, \quad j = 3, \quad m = 2, \quad n = 1, \quad k = 1, \quad \Phi_{ij}^{mn, k} = 2f_3^+, \\
&\quad \text{при } k = 2, \quad \Phi_{ij}^{mn, k} = -f_3^+; \\
&\text{если } i = 2, \quad j = 2, \quad m = 0, \quad n = 0, \quad k = 1, \quad \Phi_{ij}^{mn, k} = 2f_4^+, \\
&\quad \text{при } k = 2, \quad \Phi_{ij}^{mn, k} = -f_4^+; \\
&\text{если } i = 2, \quad j = 2, \quad m = 0, \quad n = 1, \quad k = 1, \quad \Phi_{ij}^{mn, k} = -f_2^+ + 2f_4^+, \\
&\quad \text{при } k = 2, \quad \Phi_{ij}^{mn, k} = 2f_2^+ - f_4^+, \\
&\quad \text{при } k = 3, \quad \Phi_{ij}^{mn, k} = -f_2^+ - f_4^+; \\
&\text{если } i = 2, \quad j = 2, \quad m = 0, \quad n = 2, \quad k = 1, \quad \Phi_{ij}^{mn, k} = 2f_5^+, \\
&\quad \text{при } k = 2, \quad \Phi_{ij}^{mn, k} = -f_5^+; \\
&\text{если } i = 2, \quad j = 2, \quad m = 1, \quad n = 1, \quad k = 1, \quad \Phi_{ij}^{mn, k} = 3f_2^+ - f_6^+, \\
&\text{при } k = 2, \quad \Phi_{ij}^{mn, k} = -3f_3^+ - f_6^+, \quad \text{при } k = 3, \quad \Phi_{ij}^{mn, k} = 3f_5^+ - f_6^+, \\
&\text{при } k = 4, \quad \Phi_{ij}^{mn, k} = 2f_6^+, \quad \text{при } k = 5, \quad \Phi_{ij}^{mn, k} = -f_6^+; \\
&\text{если } i = 2, \quad j = 2, \quad m = 1, \quad n = 2, \quad k = 1, \quad \Phi_{ij}^{mn, k} = -2f_3^+ - f_7^+, \\
&\quad \text{при } k = 2, \quad \Phi_{ij}^{mn, k} = f_3^+ + 2f_7^+, \\
&\quad \text{при } k = 3, \quad \Phi_{ij}^{mn, k} = f_3^+ - f_7^+; \\
&\text{если } i = 2, \quad j = 2, \quad m = 2, \quad n = 2, \quad k = 1, \quad \Phi_{ij}^{mn, k} = 2f_7^+, \\
&\quad \text{при } k = 2, \quad \Phi_{ij}^{mn, k} = -f_7^+; \\
&\text{если } i = 2, \quad j = 3, \quad m = 0, \quad n = 0, \quad k = 1, \quad \Phi_{ij}^{mn, k} = -2f_4^+, \\
&\quad \text{при } k = 2, \quad \Phi_{ij}^{mn, k} = f_4^+; \\
&\text{если } i = 2, \quad j = 3, \quad m = 0, \quad n = 1, \quad k = 1, \quad \Phi_{ij}^{mn, k} = -2f_5^+, \\
&\quad \text{при } k = 2, \quad \Phi_{ij}^{mn, k} = f_5^+; \\
&\text{если } i = 2, \quad j = 3, \quad m = 1, \quad n = 0, \quad k = 1, \quad \Phi_{ij}^{mn, k} = f_2^+ - 2f_4^+, \\
&\quad \text{при } k = 2, \quad \Phi_{ij}^{mn, k} = -2f_2^+ + f_4^+, \\
&\quad \text{при } k = 3, \quad \Phi_{ij}^{mn, k} = f_2^+ + f_4^+; \\
&\text{если } i = 2, \quad j = 3, \quad m = 1, \quad n = 1, \quad k = 1, \quad \Phi_{ij}^{mn, k} = -f_3^+ - 2f_7^+, \\
&\quad \text{при } k = 2, \quad \Phi_{ij}^{mn, k} = 2f_3^+ + f_7^+, \\
&\quad \text{при } k = 3, \quad \Phi_{ij}^{mn, k} = -f_3^+ + f_7^+; \\
&\text{если } i = 2, \quad j = 3, \quad m = 2, \quad n = 0, \quad k = 1, \quad \Phi_{ij}^{mn, k} = -2f_5^+, \\
&\quad \text{при } k = 2, \quad \Phi_{ij}^{mn, k} = f_5^+; \\
&\text{если } i = 2, \quad j = 3, \quad m = 2, \quad n = 1, \quad k = 1, \quad \Phi_{ij}^{mn, k} = -2f_7^+, \\
&\quad \text{при } k = 2, \quad \Phi_{ij}^{mn, k} = f_7^+; \\
&\text{если } i = 3, \quad j = 3, \quad m = 0, \quad n = 0, \quad k = 1, \quad \Phi_{ij}^{mn, k} = 2f_4^+, \\
&\quad \text{при } k = 2, \quad \Phi_{ij}^{mn, k} = -f_4^+;
\end{aligned}
\tag{29}$$

$$\begin{aligned} \text{если } i=3, j=3, m=0, n=1, k=1, \quad \varphi_{ij}^{mn,k} &= 2f_5^+, \\ &\text{при } k=2, \quad \varphi_{ij}^{mn,k} = -f_5^+, \\ \text{если } i=3, j=3, m=1, n=1, k=1, \quad \varphi_{ij}^{mn,k} &= 2f_7^+, \\ &\text{при } k=2, \quad \varphi_{ij}^{mn,k} = -f_7^+. \end{aligned}$$

В выражениях (27) — (29)

$$\begin{aligned} \sigma^* &= \frac{1}{3} (\zeta_{\text{CC}}^* + 2\zeta_{\text{CC}}^{**}), & \pi^* &= \frac{1}{3} (\zeta_{\text{CH}}^* + 2\zeta_{\text{CH}}^{**}), \\ \rho^* &= \frac{1}{3} (\zeta_{\text{CX}}^* + 2\zeta_{\text{CX}}^{**}), & \tau^* &= \frac{1}{3} (\zeta_{\text{XX}}^* + 2\zeta_{\text{XX}}^{**}), \\ \nu^* &= \frac{1}{3} (\zeta_{\text{HX}}^* + 2\zeta_{\text{HX}}^{**}), & \theta^* &= \frac{1}{3} (\zeta_{\text{HH}}^* + 2\zeta_{\text{HH}}^{**}), \\ f_1^+ &= \frac{1}{3} (\zeta_{\text{XX}}^* - \zeta_{\text{XX}}^{**} - 2\zeta_{\text{HX}}^* + 2\zeta_{\text{HX}}^{**} + \zeta_{\text{HH}}^* - \zeta_{\text{HH}}^{**}), \\ f_2^+ &= \frac{1}{3} (-\zeta_{\text{CH}}^* + \zeta_{\text{CH}}^{**} + \zeta_{\text{CX}}^* - \zeta_{\text{CX}}^{**} - \zeta_{\text{HX}}^* + \zeta_{\text{HX}}^{**} + \zeta_{\text{HH}}^* - \zeta_{\text{HH}}^{**}), \\ f_3^+ &= \frac{1}{3} (-\zeta_{\text{CH}}^* + \zeta_{\text{CH}}^{**} + \zeta_{\text{CX}}^* - \zeta_{\text{CX}}^{**} - \zeta_{\text{XX}}^* + \zeta_{\text{XX}}^{**} + \zeta_{\text{HX}}^* - \zeta_{\text{HX}}^{**}), \\ f_4^+ &= \frac{1}{3} (\zeta_{\text{CC}}^* - \zeta_{\text{CC}}^{**} - 2\zeta_{\text{CH}}^* + 2\zeta_{\text{CH}}^{**} + \zeta_{\text{HH}}^* - \zeta_{\text{HH}}^{**}), \\ f_5^+ &= \frac{1}{3} (\zeta_{\text{CC}}^* - \zeta_{\text{CC}}^{**} - \zeta_{\text{CH}}^* + \zeta_{\text{CH}}^{**} - \zeta_{\text{CX}}^* + \zeta_{\text{CX}}^{**} + \zeta_{\text{HX}}^* - \zeta_{\text{HX}}^{**}), \\ f_6^+ &= \frac{1}{3} (\zeta_{\text{CC}}^* - \zeta_{\text{CC}}^{**} - \zeta_{\text{CH}}^* + \zeta_{\text{CH}}^{**} - \zeta_{\text{CX}}^* + \zeta_{\text{CX}}^{**} + \zeta_{\text{XX}}^* - \zeta_{\text{XX}}^{**} - \\ &\quad - \zeta_{\text{HX}}^* + \zeta_{\text{HX}}^{**} + \zeta_{\text{HH}}^* - \zeta_{\text{HH}}^{**}), \\ f_7^+ &= \frac{1}{3} (\zeta_{\text{CC}}^* - \zeta_{\text{CC}}^{**} - 2\zeta_{\text{CX}}^* + 2\zeta_{\text{CX}}^{**} + \zeta_{\text{XX}}^* - \zeta_{\text{XX}}^{**}). \end{aligned} \quad (30)$$

Согласно (27) — (28), вся совокупность потенциальных барьеров внутреннего вращения вокруг связей С—С отдельных видов в X-замещенных алканах выражается всего через 13 постоянных:  $\sigma^*$ ,  $\pi^*$ ,  $\rho^*$ ,  $\tau^*$ ,  $\nu^*$ ,  $\theta^*$ ,  $f_1^+$ ,  $f_2^+$ ,  $f_3^+$ ,  $f_4^+$ ,  $f_5^+$ ,  $f_6^+$ ,  $f_7^+$ .

Постоянные  $\sigma^*$ ,  $\pi^*$ ,  $\theta^*$ ,  $f_4^+ \equiv f^+$  нам уже встречались и были определены ранее при рассмотрении потенциальных барьеров внутреннего вращения вокруг связей С—С отдельных видов в алканах. По значениям этих постоянных были рассчитаны потенциальные барьеры внутреннего вращения вокруг связей С—С отдельных видов в алканах в достаточно хорошем согласии с опытом [4]. Легко видеть, что через постоянные  $\tau^*$ ,  $\nu^*$ ,  $\theta^*$ ,  $f_1^+$  выражаются потенциальные барьеры X-замещенных этана. Действительно, в случае  $i=j=1$  формулы (27) и (28) соответственно становятся

$$\begin{aligned} v_{11}^{mn} &\equiv v_{\text{CH}_3-m\text{X}_m-\text{CH}_3-n\text{X}_n} = (mn)\tau^* + [(3-m)n + (3-n)m]\nu^* + \\ &+ (3-m)(3-n)\theta^* \quad (m, n = 0, 1, 2, 3; m, n \neq 1, 2; m \leq n) \end{aligned} \quad (31)$$

и

$$\begin{aligned} v_{11}^{mn,k} &\equiv v_{\text{CH}_3-m\text{X}_m-\text{CH}_3-n\text{X}_n}^{(k)} = (mn)\tau^* + [(3-m)n + (3-n)m]\nu^* + \\ &+ (3-m)(3-n)\theta^* + (-1)^{-1+k+m+n}(3-k)f_1^+ \quad (m, n = 1, 2; m \leq n). \end{aligned} \quad (32)$$

Поэтому  $\tau^*$ ,  $\nu^*$ ,  $\theta^*$ ,  $f_1^+$  могут быть определены из данных по барьерам, например, Cl-замещенных этана. В [4] были рассчитаны потенциальные барьеры Cl-замещенных этана во вполне удовлетворительном согласии с опытом. К сожалению, отсутствует достаточное количество



экспериментальных данных, которые позволили бы определить остальные постоянные, через которые выражаются потенциальные барьеры замещенных алканов. Поэтому произвести расчеты всех барьеров, например, в Cl-замещенных алканах, пока невозможно.

### Выводы

1. Методом представления энергии образования молекулы как суммы энергий попарных взаимодействий атомов выведена формула для энергии образования X-замещенных ( $X = \text{Cl}, \dots$ ) алканов  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2-k}\text{X}_k$ .

2. Получены формулы для потенциальных барьеров внутреннего вращения вокруг связи C—C отдельных видов в X-замещенных алканах.

Московский государственный  
университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила  
26.II 1960

### ЛИТЕРАТУРА

- H. I. Bernstein, J. Chem. Phys., 20, 263, 1952.  
В. М. Татевский и Ю. Г. Папулов, Ж. физ. химии, 34, 489, 1960.  
Ю. Г. Папулов и В. М. Татевский, Вестн. Моск. ун-та, № 5, 13, 1960.  
Ю. Г. Папулов и В. М. Татевский, Ж. физ. химии, 35, 1586, 1961.  
Ю. А. Пентин, Докл. АН СССР, 119, 113, 1958.  
В. М. Татевский и Ю. Г. Папулов, Докл. АН СССР, 126, 823, 1959.  
В. М. Татевский и Ю. Г. Папулов, Ж. физ. химии, 34, 241, 1960.  
Ю. Г. Папулов и В. М. Татевский, Вестн. Моск. ун-та, № 6, 16, 1961.  
В. М. Татевский, Вестник МГУ, серия II, Химия, № 3, 38, 44, 1961.

### ENERGIES OF FORMATION AND POTENTIAL BARRIERS OF INTERNAL ROTATION OF-X-SUBSTITUTED ALKANES

[Yu. G. Papulov and V. M. Tatevskiy (Moscow)]

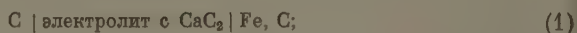
#### Summary

Considering the formation energies of molecules as the sums of the energies of interaction in pairs of the atoms a formula has been derived for the energy of formation of the X-substituted alkane  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2-k}\text{X}_k$ . Formulas have been obtained for the potential barriers of internal rotation about individual types of C—C bonds in X-substituted alkanes.

## О ПРИМЕНЕНИИ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ ИЗМЕРЕНИЯХ Э. Д. С.

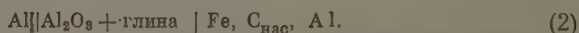
*В. И. Мусихин, О. А. Есин и Б. М. Ленинских*

В последние годы метод э. д. с. неоднократно применялся для изучения расплавов черной металлургии. Жидкие шлаки, используемые в этих опытах как электролиты, обычно взаимодействуют с материалом ячейки, вследствие чего электродвижущие силы не всегда устойчивы. Твердые электролиты имеют в этом отношении большие преимущества. В качестве последних могут быть взяты шлаки различного состава и некоторые окислы. Например, активность кремния ( $a_{Si}$ ) в жидких чугунах [1] определялась из э. д. с. цепи амальгамного типа, электролитом в которой был кварц. Значения электродвижущих сил отличались устойчивостью, а вычисленные по ним  $a_{Si}$  оказались близкими к найденным ранее при использовании расплавленного шлака [2]. Небольшое различие в величинах  $a_{Si}$  обусловлено неодинаковой температурой опытов. Удовлетворительное совпадение результатов с жидким и твердым электролитом получено и в другой цепи [3, 4]:



здесь в первом случае применялся карбидный шлак, во втором — смесь порошков  $CaC_2$ , плавленного магнезита и  $B_2O_3$ , спекаемых при  $1450^\circ$ .

Устойчивые и хорошо воспроизводимые значения электродвижущих сил получены нами в гальваническом элементе, электролитом в котором была смесь порошков чистого глинозема с 5% огнеупорной глины [5]:



Относительно возможности применения  $Al_2O_3$  в этой цепи были высказаны замечания [6] в связи с его полупроводниковыми свойствами [7].

Известно, что при электронной проводимости материала, взятого в качестве «электролита», э. д. с. элемента должна быть близкой к нулю [8]. Например, это имело место при измерениях, проведенных нами в ячейке  $Fe, Ti_{\text{ж}}(N_{Ti}) | TiO_{2\text{тв}} | Fe, Ti_{\text{ж}}(N_{Ti})$ , а также в цепи  $Ag | \alpha\text{-}Ag_2S | S$  [8], так как  $\alpha\text{-}Ag_2S$  и  $TiO_2$  — полупроводники с довольно высокой электронной проводимостью [9].

Большие величины э. д. с. в элементе с глиноземом (0,3 в и выше) свидетельствуют о том, что у смеси ( $Al_2O_3$  с 5% огнеупорной глины) преобладает ионная проводимость. Последняя, по-видимому, обусловлена большим количеством примесей. Действительно, собственная электронная проводимость чистого  $Al_2O_3$  (если характер проводимости сохраняется и при температурах опыта) ничтожна (изолятор) [9, 10].

С целью проверки результатов, полученных в гальванической цепи (2), нами проведены измерения э. д. с. с того же элемента, но в качестве электролита применялся жидкий шлак, содержащий 40%  $CaO$ , 40%  $Al_2O_3$ , 15%  $B_2O_3$  и 5%  $MgO$ . Конструкция ячейки показана на рисунке. В графитовый стакан 1 устанавливали три алундовых тигля 2, в которые помещались сплавы. Жидкий алюминий (стандарт) находился в корун-

вой трубке 3 с отверстием 4, через которое осуществлялся контакт алюминия с электролитом.

Значения э. д. с., состав чугунов и активности алюминия в последних приведены в таблице. В ней же помещены результаты измерений для сплава близкого состава в ячейке с твердым электролитом [5].

Величины э. д. с. цепи (2) при 1250°

| Жидкие электролиты |         |          | Твердые электролиты |         |          |
|--------------------|---------|----------|---------------------|---------|----------|
| $N_{Al}$           | $E, мВ$ | $a_{Al}$ | $N_{Al}$            | $E, мВ$ | $a_{Al}$ |
| 0,0036             | 304     | 0,0009   | 0,0036              | 320     | 0,0006   |
| 0,025              | 180     | 0,0159   | 0,0255              | 182     | 0,0152   |
| 0,067              | 127     | 0,0536   | 0,0562              | 140     | 0,0400   |
|                    |         |          | 0,0865              | 120     | 0,0630   |

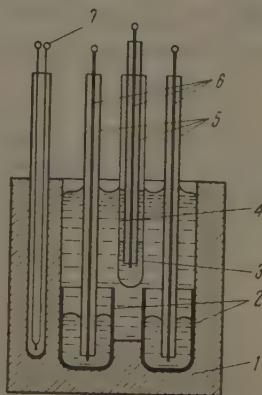
В обоих случаях получены близкие значения э. д. с.

Для элемента амальгамного типа при небольшой доле ( $t_e$ ) электронной проводимости «электролита» можно записать [11]:

$$E = \frac{1}{zF} \int_{\mu_{Me}'}^{\mu_{Me}''} (1 - t_e) d\mu_{Me}; \quad (3)$$

где  $\mu_{Me}'$  и  $\mu_{Me}''$  — химические потенциалы металла в обоих электродах.

Ячейка для измерения э. д. с.: 1 — графитовый стакан, 2 — алундовые тигли, 3 — алундовый колпачок с жидким алюминием, 4 — отверстие для контакта алюминия со шлаком, 5 — корундовые капилляры, 6 — вольфрамовые токоотводы, 7 — Pt — Pt/Rh — термопара



Для  $t_e$ , отличной от нуля, в ячейках с твердым «электролитом», в соответствии с уравнением (3), следует ожидать меньших значений э. д. с., что следует из формулы

$$E = 0,1 \lg \frac{1}{a_{Al}}. \quad (4)$$

В нашем случае величины электродвижущих сил, найденные в ячейках с твердым электролитом, даже несколько выше (см. таблицу).

Таким образом, уравнение (4) применимо для вычисления активностей из э. д. с. цепи (2) как с жидким, так и с твердым электролитом.

### Выводы

При составлении высокотемпературных гальванических цепей с твердыми электролитами имеют ряд преимуществ перед жидкими. В частности, в цепи  $Al | Al_2O_3 + \text{глина} | Fe, C_{нас}, Al$  с твердым электролитом служил

чистый  $Al_2O_3$  с добавкой 5% огнеупорной глины. Полученные величины э. д. с. отличаются устойчивостью и хорошо согласуются с таковыми, измеренными в той же цепи, но с жидким электролитом.

Институт металлургии Уральского  
филиала АН СССР

Поступила  
8.III.1960

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Лепинских, О. А. Есин, В. И. Мусихин, Тр. Ин-та металлургии Уральского филиала АН СССР, Сб. № 4, 5, 1958.
2. О. А. Есин, Л. К. Гаврилов, Изв. АН СССР. Отд. техн. н., № 8, 1234, 1951.
3. Б. М. Лепинских и О. А. Есин. Ж. прикл. химии, 32, 313, 1959.
4. О. А. Есин и Л. К. Гаврилов, Изв. АН СССР. Отд. техн. н., № 7, 1040, 1950.
5. В. И. Мусихин, О. А. Есин и Б. М. Лепинских, Ж. прикл. химии, 31, 689, 1958.
6. М. Ф. Лантратов и А. Г. Морачевский, Ж. прикл. химии, 32, 1397, 1959.
7. W. Hartmann, Z. Phys., 102, 709, 1936.
8. А. Ф. Иоффе, Физика полупроводников, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1957.
9. Г. Буш, Успехи физических наук, 47, 258, 1952.
10. Г. И. Скандави, Физика диэлектриков, М.—Л., Гостехиздат, 1949.
11. C. Wagner, Z. Phys., 21, 25, 1933.

#### THE USE OF SOLID ELECTROLYTES IN EMF MEASUREMENTS

*V. I. Musikhin, O. A. Esin and B. M. Lepinskikh (Sverdlovsk)*

#### Summary

Solid electrolytes have a number of advantages over liquid for high temperature galvanic cells. Pure  $Al_2O_3$  with the addition of 5% refractory clay served as solid electrolyte in the cell  $Al|Al_2O_3 + \text{clay}||Fe, C_{sat.}, Al$ . The emf values were highly stable and in good agreement with those obtained in measurements of the same cell but with liquid electrolyte.



## НЕКОТОРЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЛЬФРАМАТОВ

## III. МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ВОЛЬФРАМАТОВ

*Р. Д. Шаповалова, В. И. Белова, А. В. Залесский  
и Я. И. Герасимов*

Изучены магнитные свойства вольфраматов Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb, In, Fe, Co, Ni и Cu. Магнитная восприимчивость определялась методами Ии и Сексмита. Измерения проводились при нескольких значениях напряженности магнитного поля. Независимость магнитной восприимчивости образцов соединений от напряженности поля являлась доказательством отсутствия в них ферромагнитных примесей. В табл. 1 приведены полученные при комнатной температуре (293° К) значения восприимчивости изученных вольфраматов.

Таблица 1

Магнитная восприимчивость вольфраматов

| Соединение        | Магнитная восприимчивость<br>% 10 <sup>6</sup> |         | Соединение        | Магнитная восприимчивость<br>% 10 <sup>6</sup> |         |
|-------------------|--|---------|-------------------|--|---------|
|                   | на г   | на моль |                   | на г   | на моль |
| MgWO <sub>4</sub> | -0,110   | -30,0   | FeWO <sub>4</sub> | +40,3  | +12 242 |
| CaWO <sub>4</sub> | -0,121   | -35,0   | CoWO <sub>4</sub> | +33,3  | +10 218 |
| SrWO <sub>4</sub> | -0,135   | -45,3   |                   | +35,5  | +10 893 |
| BaWO <sub>4</sub> | -0,149   | -57,4   | NiWO <sub>4</sub> | -11,2  | -3 434  |
| ZnWO <sub>4</sub> | -0,125   | -39,2   |                   | +13,4  | +4 107  |
| CdWO <sub>4</sub> | -0,138   | -49,4   | CuWO <sub>4</sub> | +3,12  | +972    |
| PbWO <sub>4</sub> | -0,133   | -60,5   |                   | +2,85  | +888    |
| MnWO <sub>4</sub> | +35,6  | +10 782 |                   |  |         |
|                   | +40,6  | +12 296 |                   |  |         |

Из данных по восприимчивости диамагнитных вольфраматов Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd и Pb было найдено значение диамагнитной восприимчивости иона WO<sub>4</sub><sup>-2</sup>. Для этого из молярной магнитной восприимчивости соединений вычитали значение диамагнитной восприимчивости соответствующего катиона. Значение диамагнитной восприимчивости катионов взяты из работы [1] и монографии [2].

Таблица 2

Магнитная восприимчивость иона WO<sub>4</sub><sup>-2</sup>,  $\chi \cdot 10^6$ 

| Соединение                           | Диамагнитная восприимчивость катионов |      | Данные [3] | Соединение        | Диамагнитная восприимчивость катионов |      | Данные [3] |
|--------------------------------------|---------------------------------------|------|------------|-------------------|---------------------------------------|------|------------|
|                                      | [1]                                   | [2]  |            |                   | [1]                                   | [2]  |            |
| H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>       | —                                     | —    | 28,0       | BaWO <sub>4</sub> | 25,1                                  | 25,4 | 29,4       |
| NaWO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O | —                                     | —    | 27,2       | ZnWO <sub>4</sub> | 23,5                                  | 29,2 | —          |
| MgWO <sub>4</sub>                    | 22,5                                  | 27,0 | —          | CdWO <sub>4</sub> | 28,6                                  | 27,4 | —          |
| CaWO <sub>4</sub>                    | 24,3                                  | 27,0 | 29,4       | PbWO <sub>4</sub> | 23,7                                  | 32,5 | 30,5       |
| SrWO <sub>4</sub>                    | 22,7                                  | 30,3 | —          |                   |                                       |      |            |

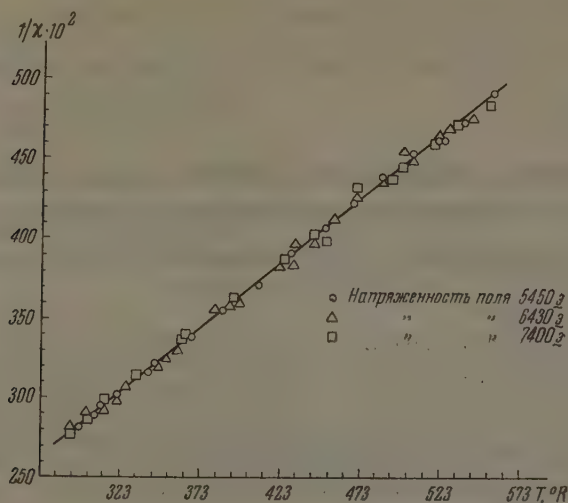


Рис. 1. Зависимость обратной магнитной восприимчивости от температуры для  $MnWO_4$

Таблица 3

Зависимость магнитной восприимчивости вольфраматов от температуры

| Соединение | Температура, °K | Магнитная восприимчивость $\chi \cdot 10^4$ |         | $\theta$ | C       |
|------------|-----------------|---|---------|----------|---------|
|            |                 | на г  | на моль |          |         |
| $MnWO_4$   | 292             | 35,6  | 10 782  | -53,6    | 0,01233 |
|            | 361             | 29,6  | 8 965   |          |         |
|            | 424             | 25,8  | 7 814   |          |         |
|            | 491             | 22,8  | 6 905   |          |         |
|            | 554             | 20,3  | 6 148   |          |         |
| $FeWO_4$   | 293             | 40,3  | 12 242  | +42,0    | 0,01031 |
|            | 387             | 30,5  | 9 265   |          |         |
|            | 437             | 25,6  | 7 776   |          |         |
|            | 489             | 22,9  | 6 956   |          |         |
|            | 534             | 20,5  | 6 227   |          |         |
| $CoWO_4$   | 293             | 33,3  | 10 218  | +9,57    | 0,00963 |
|            | 362             | 27,8  | 8 532   |          |         |
|            | 460             | 21,5  | 6 597   |          |         |
|            | 557             | 17,6  | 5 401   |          |         |
|            | 663             | 14,7  | 4 511   |          |         |
| $NiWO_4$   | 290             | 11,2  | 3 434   | -66,1    | 0,00407 |
|            | 359             | 9,46  | 2 900   |          |         |
|            | 512             | 7,09  | 2 174   |          |         |
|            | 559             | 6,17  | 1 892   |          |         |
|            | 634             | 5,76  | 1 766   |          |         |
| $CuWO_4$   | 292             | 3,12  | 972     | +18,0    | 0,00086 |
|            | 364             | 2,46  | 766     |          |         |
|            | 435             | 2,01  | 626     |          |         |
|            | 485             | 1,94  | 604     |          |         |
|            | 564             | 1,54  | 480     |          |         |

В табл. 2 представлены данные, полученные при этом расчете. В табл. 2 для сопоставления приведены значения диамагнитной восприимчивости иона  $WO_4^{2-}$ , полученные в работе [3].

Таким образом, среднее значение диамагнитной восприимчивости иона  $WO_4^{2-}$  по нашим расчетам составляет при использовании данных [1]  $24,3 \pm 1,4 \cdot 10^{-6}$ , а при использовании данных [2] —  $(28,4 \pm 1,9) \cdot 10^{-6}$ . Последнее значение находится в хорошем соответствии с принятым авторами работы [3], а также в работе [4] значением  $\chi_{WO_4^{2-}} = -28,0 \cdot 10^{-6}$ .

Молярные магнитные восприимчивости диамагнитных вольфраматов, как и для других групп солей с общим анионом, в первом приближении прямо пропорциональны числу электронов в катионах. Экстраполяция катиону с числом электронов, равным нулю, т. е. практически к  $H^+$ , дает значение диамагнитной восприимчивости  $WO_4^{2-}$ , равное  $28,5 \cdot 10^{-6}$ , хорошо совпадающее с опытными данными.

Для парамагнитных вольфраматов  $Mn, Fe, Co, Ni$  и  $Cu$  в интервале температур  $290-700^\circ K$  была изучена зависимость магнитной восприимчивости от температуры. В табл. 3 приведена часть наших результатов, полученных методом Гви при напряженности поля от 4500 до 7600 э.

Все изученные парамагнитные вещества в указанном интервале температур подчиняются закону Кюри — Вейсса. В качестве примера линейного роста магнитной восприимчивости на рисунке представлены данные для  $MnWO_4$ . В табл. 3 даны найденные графическим путем значения постоянных  $\theta$  и  $C$  в уравнении Кюри — Вейсса:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}.$$

Эффективные магнитные моменты, вычисленные с учетом диамагнитных поправок для двух серий измерений — методом Гви (1) и методом эксмита (2), приведены в табл. 4 и сопоставлены с  $\mu_{теор}$ , вычисленными для двухвалентных ионов этих металлов [5]. Как видно из табл. 4, величины, вычисленные по (1) и (2), согласуются между собой. Согласуются они также и с  $\mu_{теор}$  для ионов, за исключением вольфрамата кобальта и никеля, для которых наблюдается обычная для этих элементов большая оставшаяся орбитального момента. Несколько заниженный момент для вольфрамата меди, возможно, объясняется наличием связи  $Cu - Cu$ , которая слабеет с ростом температуры.

### Выводы

1. Измерены магнитные восприимчивости двенадцати вольфраматов.
2. Из значений магнитной восприимчивости диамагнитных вольфраматов  $Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd$  и  $Pb$  найдено среднее значение диамагнитной восприимчивости иона  $WO_4^{2-}$ , равное  $-(28,4 \pm 1,9) \cdot 10^{-6}$ , хорошо совпадающее с ранее найденной величиной.
3. Показано, что магнитные восприимчивости парамагнитных вольфраматов  $Mn, Fe, Co, Ni$  и  $Cu$  в интервале температур  $290-700^\circ K$  подчиняются закону Кюри — Вейсса.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Mata Prasad, C. R. Kanekar, G. Scient and Industr. Res., 11A, 183, 1951.
2. Селсвуд, Магнетохимия, изд. 2, М., 1958, стр. 89.
3. Venkateswarlu, Ramanathan, Current Sci., 24, 83, 1955.
4. Table de constant et donnés numeriques.
5. R. S. Nyholm, Quart. Rev., 7, 377, 1953.
6. Foëx, Constantes Selectionnées diamagnétisme et paramagnétisme, Paris, 1957.

## SOME PHYSICAL PROPERTIES OF TUNGSTATES III. MAGNETIC PROPERTIES OF TUNGSTATES

*R. D. Shapovalova, V. I. Belova, A. V. Zaleskii and Ya. I. Gerasimov*

(Moscow)

## Summary

The magnetic susceptibilities of 12 tungstates have been measured. From the values for the magnetic susceptibilities of the diamagnetic tungstates of Mg, Ca, Sr, Ba, Zr, Cd, and Pb the mean value for the diamagnetic susceptibility of the  $\text{WO}_4^{-2}$  ion was found to equal  $(28.4 \pm 1.9) \times 10^{-6}$ , in good agreement with the previously determined value. The magnetic susceptibility of Mn, Fe, Co, Ni and Cu tungstates has been shown to obey the Curie — Weiss law over the temperature range 290—700°.



## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ

*Б. В. Белогуров*

Теоретические исследования поверхностных свойств кристаллов ведутся в настоящее время по двум, по существу обособленным, направлениям: самостоятельно рассматриваются металлы и, независимо от них, металлические кристаллы (в основном кристаллы галогенидов щелочных металлов).

Такой подход не может быть методически оправдан. Правильным является иной путь: вначале должны быть изучены общие закономерности, управляющие поверхностными свойствами тел, а затем уже, если это будет необходимо, следует учитывать особенность данного типа связи частиц в кристаллах [1, 2].

Общие основы термодинамики поверхности как границы раздела фазложены в фундаментальных исследованиях Гиббса [3], но для получения соотношений, позволяющих теоретически вычислить величину поверхностного натяжения, эти исследования нуждаются в дальнейшем развитии.

В настоящей статье изложены результаты исследований свойств поверхностного слоя простых тел, которые могут быть использованы и для тел, образованных разнородными частицами.

Поверхностное натяжение как функция энергии активации самодиффузии. Прочность кристаллической решетки при абсолютном нуле температуры измеряется энергией сцепления  $\Lambda$ , называемой обычно энергией атомизации или сублимации. При этом каждая частица кристалла находится в потенциальной ямке, глубина которой в среднем равна

$$W_0 = \frac{\Lambda}{N}, \quad (1)$$

где  $\Lambda$  есть энергия сцепления на один  $\sigma$ -атом, а  $N$  — число Авогадро. При повышении температуры  $W_0$  начинает уменьшаться за счет энергии теплового движения частицы и при температуре  $T$ , отличной от абсолютного нуля, но лежащей ниже точки плавления, среднее значение энергии сцепления на одну частицу можно определить величиной

$$W = W_0 - \int_0^T \frac{C_V}{N} dT, \quad (2)$$

которой  $C_V$  — изохорная теплоемкость  $\sigma$ -атома. С учетом формулы (1) получим

$$W = \frac{\Lambda - \int_0^T C_V dT}{N}. \quad (3)$$

Сила сцепления частиц быстро убывает с увеличением расстояния, поэтому в первом приближении можно ограничиться рассмотрением взаимодействия выбранной центральной частицы с ее ближайшими соседями, образующими координацию. Если таких частиц  $n$ , то и число связей на одну частицу будет также равно  $n$  (тип связи в данном случае роли не играет).

Будем считать, что все  $n$  частиц расположены друг от друга и от центральной частицы на одинаковом расстоянии  $r$ , равном

$$r = \left(\frac{V}{N}\right)^{1/3}; \quad (4)$$

здесь  $V$  — объем  $g$ -атома. Таким образом, кристалл заменяется однородной изотропной средой.

Примем далее, что вся энергия сцепления распределена равномерно между  $n$  связями и в среднем на каждую связь приходится энергия

$$E = \frac{W}{n} = \frac{\Lambda - \int_0^T C_V dT}{nN}. \quad (5)$$

При плавлении кристалла энергия сцепления уменьшается еще на величину теплоты плавления  $L_{пл}$ , так что на одну связь будет в среднем приходиться энергия

$$E_1 = \frac{\Lambda - \int_0^T C_V dT - L_{пл}}{n_1 N}, \quad (6)$$

где  $n_1$  — координация частиц в расплаве.

Рассмотрим теперь более детально энергетическую сторону процессов испарения и самодиффузии внутри объема, вдоль поверхности и из объема на поверхность.

Для осуществления одного элементарного акта испарения, т. е. для испарения одной частицы, необходимо полностью освободить частицу, оборвав все  $n$  ее связей с соседними частицами. Это произойдет тогда, когда частица получит кинетическую энергию, большую или равную  $W$ .

Для осуществления элементарного акта самодиффузии, т. е. для обмена местами двух соседних частиц, требуется значительно меньшая энергия. Действительно, если данная частица связана с  $n$  ближайшими соседями, то для любой смежной с ней частицей общими будут  $(n - 2)$  ближайших соседа. При обмене местами смежных частиц эти  $(n - 2)$  связи ни у одной, ни у другой частицы не нарушатся. Но у каждой частицы из рассматриваемых смежных имеется по одному соседу, не являющемуся для них общим; вот эти две связи и должны быть разорваны для того, чтобы обмен местами частиц стал возможным. После перемены мест эти связи снова могут быть восстановлены. Следовательно, для элементарного акта самодиффузии необходима энергия, по крайней мере, равная удвоенной средней энергии, рассчитанной на одну связь, т. е.  $\varepsilon = 2E$  для кристалла, или  $\varepsilon_1 = 2E_1$  — для жидкой фазы. Для самодиффузии внутри объема энергия активации оказывается равной соответственно для твердой и жидкой фаз:

$$\varepsilon_V = 2E = 2 \left( \frac{\Lambda - \int_0^T C_V dT}{nN} \right) \quad (7)$$

II

$$\varepsilon'_V = 2E_1 = 2 \left( \frac{\Lambda - \int_0^T C_V dT - L_{пл}}{n_1 N} \right). \quad (8)$$

Определяя среднюю энергию связи, приходящуюся на одну частицу  $W$ , мы не делали различия между внутренними и поверхностными частицами (иначе  $W$  не будет средней величиной), поэтому на каждую поверхностную частицу придется та же самая энергия  $W$ .

Если же теперь обратиться к определению средней энергии, приходящейся на одну связь поверхностной частицы, то картина существенно меняется. Поверхностная частица имеет половину оборванных связей, тому на каждую из оставшихся  $n/2$  связей приходится энергия, вдвое меньшая, чем на одну связь внутренней частицы. Следовательно, энергия активации самодиффузии частицы вдоль поверхности будет равна

$$\varepsilon_s = 4 \frac{\Lambda - \int_0^T C_V dT}{nN}. \quad (9)$$

Если частица диффундирует на поверхность, то ей необходимо преодолеть активационный барьер, высота которого равна

$$\Delta\Pi = \varepsilon_s - \varepsilon_V. \quad (10)$$

У однородного изотропного тела, все частицы которого расположены на одинаковых расстояниях друг от друга  $r = (V/N)^{1/3}$ , число частиц, находящихся на единице поверхности  $n_s$ , определится как

$$n_s = \left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}. \quad (11)$$

Поверхностное натяжение равно избыточной потенциальной энергии единицы поверхности, т. е. разности между энергией сцепления поверхностных и внутренних частиц, определяемой формулой (10) и приходящейся на единицу поверхности. Следовательно, поверхностное натяжение можно представить в виде формулы

$$\sigma = (\varepsilon_s - \varepsilon_V) n_s. \quad (12)$$

и, после подстановки значений  $\varepsilon_s$  и  $\varepsilon_V$ , как

$$\sigma = 2 \left( \frac{\Lambda - \int_0^T C_V dT}{nN} \right) \left( \frac{N}{V} \right)^{2/3}. \quad (13)$$

в твердой фазе и как

$$\sigma = 2 \left( \frac{\Lambda - \int_0^T C_V dT - L_{пл}}{n_1 N} \right) \left( \frac{N}{V} \right)^{2/3}. \quad (14)$$

в жидкой.

Для температур, значительно превышающих температуру Дебая, можно принять приближенное равенство

$$\int_0^T C_V dT \approx C_V T, \quad (15)$$

тогда формулы (13) и (14) примут вид:

$$\sigma = 2 \left( \frac{\Lambda - C_V T}{nN^{2/3}V^{2/3}} \right). \quad (16)$$

$$\sigma = 2 \frac{(\Lambda - C_V T - L_{пл})}{n_1 N^{2/3}V^{2/3}}. \quad (17)$$

Надежные экспериментальные данные о поверхностном натяжении кристаллов в твердой фазе в литературе отсутствуют, поэтому сравнение выве-

денных формул с данными опыта можно провести только для жидкой фазы (формула (17)).

При выводе формул мы полагали, что число связей  $n$  равно координационному числу для кристалла. Ориентировочные подсчеты показали, что такое допущение не соответствует действительности для подавляющего большинства кристаллов: теоретические значения  $\sigma$  оказываются систематически сильно завышенными. Только у Zn и Cd было получено вполне удовлетворительное согласие теории с опытом, показанное в табл. 1.

Таблица 1

Сравнение теоретических значений  $\sigma$  с экспериментальными данными Zn и Cd

| Элемент | $\Lambda$ ,<br>ккал/г-ат | $L_{пл}$ ,<br>ккал/г-ат | $T_{пл}$ , °K | $V$ ,<br>см <sup>3</sup> /г-ат | Число<br>связей $n$ | $\sigma$ , эрг/см <sup>2</sup> |           |
|---------|--------------------------|-------------------------|---------------|--------------------------------|---------------------|--------------------------------|-----------|
|         |                          |                         |               |                                |                     | теорет.                        | эксперим. |
| Zn      | 27,4                     | 1,8                     | 692           | 9,8                            | 6                   | 775                            | 707—785   |
| Cd      | 26,8                     | 1,52                    | 593           | 14,0                           | 6                   | 615                            | 570—606   |

Таким образом, учет одного ближнего порядка оказывается достаточным только для гексагональной решетки Zn и Cd, для других же решеток необходимо учитывать связи с более удаленными атомами.

Следующим шагом, естественно, является учет дальнейших соседей. Для решетки объемцентрированного куба (и родственных ей) таких соседей 6 и при координационном числе 8 число связей  $n = 8 + 6 = 14$ . Элементы Na и In, имеющие такие решетки, дают при этих условиях теоретические значения  $\sigma$ , хорошо согласующиеся с данными эксперимента (табл. 2): что касается калия, то в литературе для него приводятся

Таблица 2

| Элемент | $\Lambda$ ,<br>ккал/г-ат | $L_{пл}$ ,<br>ккал/г-ат | $T_{пл}$ ,<br>°K | $\Lambda$ ,<br>см <sup>3</sup> /г-ат | $\sigma$ , эрг/см <sup>2</sup> |           |
|---------|--------------------------|-------------------------|------------------|--------------------------------------|--------------------------------|-----------|
|         |                          |                         |                  |                                      | теорет.                        | эксперим. |
| Na      | 25,9                     | 0,633                   | 371              | 24,8                                 | 192                            | 191—201,6 |
| K       | 19,8                     | 0,534                   | 335              | 45,8                                 | 95,5                           | 86—400,5  |
| In      | 52                       | 0,78                    | 428              | 16,2                                 | 536                            | 569,3     |

величины от  $\sigma_K = 86$  эрг/см<sup>2</sup> до  $\sigma_K = 400,5$  эрг/см<sup>2</sup>. Наше значение  $\sigma_K = 95,5$  близко к нижнему пределу. Окончательное суждение здесь, видимо, следует отложить до уточнения данных эксперимента.

Для элементов, имеющих решетки плотной упаковки, учет соседей, следующих после ближайших, приводит к числу связей  $n = 12 + 6 = 18$ . Здесь теоретические значения  $\sigma$  оказываются несколько заниженными (табл. 3). Если же из шести более удаленных соседей учесть только четыре, то согласие теоретических данных с опытом становится вполне удовлетворительным (табл. 3).

Экспериментальные данные для табл. 1—3 и далее взяты из работ [1, 4].

Суммируя данные табл. 1—3, можно сделать заключение, что характер связи частиц в кристалле, определяющий тип кристаллической решетки, имеет доминирующее значение и в жидкой фазе вблизи точки плавления. Это проявляется в том, что однотипные кристаллы группируются при вычислении  $\sigma$  по одному и тому же признаку. То обстоятельство, что для



Таблица 3

| Элемент      | $\Lambda$ ,<br>ккал г-ат | $L_{пл}$ ,<br>ккал г-ат | $T_{пл}$ ,<br>°K | $V$ ,<br>см <sup>3</sup> г-ат | $\sigma_{теор}$ ,<br>н-18 | $\sigma_{теор}$ ,<br>н-16 | $\sigma_{экспер}$ |
|--------------|--------------------------|-------------------------|------------------|-------------------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------|
| Cu           | 81,2                     | 3,1                     | 1356             | 7,94                          | 960                       | 1075                      | 1060—1085         |
| Ag           | 68                       | 2,72                    | 1233             | 11,55                         | 643                       | 720                       | 751—785           |
| Au           | 82                       | 3,15                    | 1336             | 11,4                          | 780                       | 878                       | 754—923           |
| Al           | 55                       | 2,49                    | 931              | 11,2                          | 512                       | 576                       | 520—840           |
| Tl           | 40                       | 1,03                    | 575              | 18,6                          | 278                       | 313                       | 357—496           |
| Pb           | 47,5                     | 1,31                    | 600              | 19,4                          | 317                       | 360                       | 441—470           |
| Bi           | 47,8                     | 2,57                    | 574              | 20,7                          | 306                       | 344                       | 368—390           |
| $\gamma$ -Fe | 94                       | 3,7                     | 1803             | 8,2                           | 1050                      | 1180                      | 1020—1210         |

каждой из рассмотренных групп приходится по-разному выбирать число связей  $n$ , является, как нам кажется, следствием того, что принятые усреднения — одинаковое расстояние между частицами и равномерное распределение энергии сцепления по связям — применимы в различной степени к решеткам той или иной координации. Более строгое решение может быть получено учетом действительных расстояний между частицами и соответствующими этому неравномерным распределением энергии сцепления по связям. Для этого необходимо знание точного закона сил междучастичного взаимодействия, чем мы в настоящее время, к сожалению, не располагаем.

Для ориентировочной оценки поверхностного натяжения твердой фазы можно пользоваться формулой (16), приводимой к более простому виду следующими преобразованиями.

В свое время в работе [5] было показано, что теплота сублимации при абсолютном нуле температуры  $\Lambda$  связана с теплоемкостью  $C_V$  и коэффициентом теплового расширения  $\delta$  соотношением

$$\frac{C_V}{\delta\Lambda} = \text{const}; \quad (18)$$

Более точный анализ показывает, что если  $\Lambda$  и  $C_V$  отнесены к одному атому, а  $\delta$  есть коэффициент объемного теплового расширения, то

$$\frac{C_V}{\delta\Lambda} = \gamma, \quad (19)$$

где  $\gamma$  — параметр Грюнрайzena, равный

$$\gamma = \frac{\delta V}{C_V \kappa}. \quad (20)$$

Подстановка (19) в (16) дает следующее выражение для  $\sigma$ :

$$\sigma = 2 \frac{C_V (1 - \delta \gamma T)}{\delta \gamma n N^{1/3} V^{2/3}}. \quad (21)$$

Если теперь в (21) подставить отношение  $C_V / \delta$  из (20), то

$$\sigma = 2 \frac{(1 - \delta \gamma T)}{\gamma^2 n \kappa} \left( \frac{V}{N} \right)^{1/3}. \quad (22)$$

Формула (22) дает значения  $\sigma$ , также весьма близкие к экспериментальным (табл. 4).

Формула (17) показывает, что при абсолютном нуле температуры  $T = 0^\circ \text{K}$

$$\sigma_{T=0} = 2 \frac{\Lambda}{n \Lambda^{1/3} V^{2/3}}, \quad (23)$$

Таблица 4

Теоретические значения  $\delta$ , вычисленные по формуле (22) \*

| Элемент | $\gamma$ | $\kappa \cdot 10^{12},$<br>$\text{см}^2/\text{дин}$ | $\sigma_{\text{теор}},$<br>$\text{эрг}/\text{см}^2$ | Элемент      | $\gamma$ | $\kappa \cdot 10^{12},$<br>$\text{см}^2/\text{дин}$ | $\sigma_{\text{теор}},$<br>$\text{эрг}/\text{см}^2$ |
|---------|----------|---|---|--------------|----------|---|---|
| Na      | 1,95     | 156   | 230   | Zn           | 2,14     | 16,9  | 704   |
| K       | 2,03     | 233   | 63  | Cd           | 2,4      | 23,3  | 687   |
| Cu      | 1,96     | 7,2   | 900   | Bi           | 1,98     | 28,0  | 334   |
| Ag      | 2,17     | 8,4   | 720   | $\gamma$ -Fe | 1,8      | 6,0   | 1220  |
| Au      | 2,45     | 5,8   | 807   | Al           | 2,03     | 13  | 525   |

\* Экспериментальные значения см. в табл. 1—3.

и если  $n$  сохраняется, то  $\sigma$  имеет максимальное из всех возможных для данного вещества значение.

С приближением к критической температуре  $T_{\text{кр}}$

$$\sigma_{T_{\text{кр}}} \rightarrow 0, \quad (24)$$

так как выражение, стоящее в числителе формулы (17) и определяющее энергию сцепления частиц, принимает значение, соответствующее энергии сцепления частиц в газе, т. е. очень близкое к нулю.

В. К. Семенченко [1], анализируя температурную зависимость поверхностного натяжения, замечает (стр. 30), что «... при  $T \rightarrow T_{\text{кр}}$  само  $\sigma$ , вероятно, стремится к нулю почти асимптотически». Это суждение вполне согласуется с нашими данными.

Между  $T = 0^\circ \text{K}$  и  $T = T_{\text{кр}}$  поверхностное натяжение изменяется по следующему закону (производная по температуре от уравнения (17)):

$$\frac{d\sigma}{dT} = - \frac{^{4}/_3 (\Lambda - L_{\text{пл}}) \delta + 2C_V (1 - ^{2}/_3 \delta T)}{nN^{1/3} V^{2/3}}, \quad (25)$$

т. е. систематически уменьшается с повышением температуры.

Сравнение значений температурного коэффициента поверхностного натяжения  $d\sigma/dT$ , вычисленных по уравнению (25) для температур, близких к точке плавления, с данными опыта показано в табл. 5.

Таблица 5

Сравнение теоретических и экспериментальных значений температурного коэффициента поверхностного натяжения  $d\sigma/dT$ 

| Элемент | Число связей $n$ | $\delta \cdot 10^6,$<br>$^\circ\text{град}^{-1}$ | $\frac{d\sigma}{dT},$<br>$\text{эрг}/\text{см}^2 \cdot ^\circ\text{град}$<br>(теорет.) | $\frac{d\sigma}{dT},$<br>$\text{эрг}/\text{см}^2 \cdot ^\circ\text{град}$<br>(эксперим.) | Элемент      | Число связей $n$ | $\delta \cdot 10^6,$<br>$^\circ\text{град}^{-1}$ | $\frac{d\sigma}{dT},$<br>$\text{эрг}/\text{см}^2 \cdot ^\circ\text{град}$<br>(теорет.) | $\frac{d\sigma}{dT},$<br>$\text{эрг}/\text{см}^2 \cdot ^\circ\text{град}$<br>(эксперим.) |
|---------|------------------|--|--|--|--------------|------------------|--|--|--|
| Na      | 14               | 225  | -0,052   | -0,049   | Pb           | 16               | 89   | -0,079   | -0,077   |
| K       | 14               | 252  | -0,039   | -0,06  | Al           | 16               | 72   | -0,124   | -0,135   |
| Ag      | 16               | 57   | -0,11  | -0,125   | Cu           | 16               | 51   | -0,134   | —  |
| Au      | 16               | 43   | -0,086   | -0,1   | $\gamma$ -Fe | 16               | 36   | -0,123   | —  |

По литературным данным у меди и железа-армко наблюдается положительный температурный коэффициент поверхностного натяжения.

Формула (25) показывает, что это возможно в тех случаях, когда коэффициент теплового расширения  $\delta < 0$  и по абсолютной величине первое слагаемое в числителе больше второго:

$$| \frac{4}{3} (\Lambda - L_{\text{пл}}) \delta | > | 2C_V (1 + ^{2}/_3 \delta T) |, \quad (26)$$

также когда уменьшается число связей  $n$  при  $\delta > 0$ . Однако, во-первых, к у меди, так и у железа всегда (при любой температуре) выполняется равенство

$$\left| \frac{4}{3} (\Lambda - L_{\text{пл}}) \delta \right| < |2C_V (1 - \frac{2}{3} \delta T)| \quad (27)$$

во-вторых,  $\delta > 0$ . Следовательно, положительные значения  $d\sigma/dT$  у этих элементов, находящихся в жидкой фазе, вообще не могут иметь ста. Отмеченные же в опытах положительные значения у меди и железа-нико, очевидно, обусловлены наличием примесей.

Определение поверхностного натяжения из азовых переходов первого рода (плавления и полиморфных превращений). Фазовые переходы первого да могут быть использованы для обоснования совершенно нового экспериментального метода определения поверхностного натяжения. Так как том случае температура остается постоянной, то вся теплота процесса сходуется на приращение объема тела, т. е. на перевод некоторого сла частиц из первоначального в дополнительный объем  $\Delta V$ ; при этом ждая из них должна преодолеть поверхностный активационный барьер.

Рассмотрим вначале процесс плавления. Можно считать, что при плавлении координация частиц не изменяется существенным образом и энергия епления как в твердой, так и в жидкой фазах распределяется на одно то же число связей  $n$ .

Пусть имеем  $g$ -атом вещества с объемом  $V$ , содержащий  $N$  частиц и гретый до точки плавления. При плавлении объем увеличивается на  $\Delta V$ . При постепенном наращивании объема  $\Delta V$  каждая частица, размещаю-ся в этом объеме, должна преодолеть поверхностный активационный барьер, для чего, как показано выше, необходима энергия, приходящаяся две осредненные связи. Число частиц, размещающихся в объеме  $\Delta V$ , енно

$$\Delta N = N \frac{\Delta V}{V}, \quad (28)$$

е  $V$  — объем жидкой фазы.

Так как вся теплота плавления  $L_{\text{пл}}$  расходуется на перевод внутренних стиц  $\Delta N$  через поверхность в объем  $\Delta V$ , то энергия, затрачиваемая при ом на каждую частицу, будет равна

$$\epsilon = 2 \frac{L_{\text{пл}}}{n \Delta N} = 2 \frac{L_{\text{пл}} V}{n N \Delta V}. \quad (29)$$

Энергию единицы наращенной поверхности — поверхностное натяже-е  $\sigma$  — найдем как произведение  $\epsilon$  на число частиц  $n_s = (N/V)^{2/3}$ , раз-щающихся на единице поверхности. Отсюда следует

$$\sigma = \frac{2L_{\text{пл}}}{n \Delta V} \left( \frac{V}{N} \right)^{1/3}. \quad (30)$$

Теоретические значения  $\sigma$ , полученные при помощи формулы (30), иведены в табл. 6.

Таблица 6

| Эле-мент | $\rho, \text{г/см}^3$<br>(твердая фаза) | $\rho, \text{г/см}^3$ (жид-ная фаза) | $\Delta V, \text{см}^3 \text{ г-атм}$ | $\sigma, \text{эрг/см}^2 \text{ теор.}$ | Эле-мент | $\rho, \text{г/см}^3$<br>(твердая фаза) | $\rho, \text{г/см}^3$<br>(жидкая фаза) | $\Delta V, \text{см}^3 \text{ г-атм}$ | $\sigma, \text{эрг/см}^2 \text{ теор.}$ |
|----------|---|--------------------------------------|---------------------------------------|---|----------|---|--|---------------------------------------|---|
| Na       | 0,95                                    | 0,93                                 | 0,6                                   | 190                                     | Au       | 18,2                                    | 17,3                                   | 0,57                                  | 762                                     |
| K        | 0,85                                    | 0,83                                 | 1,1                                   | 107                                     | Al       | 2,56                                    | 2,40                                   | 0,69                                  | 500                                     |
| Sn       | 8,35                                    | 8,0                                  | 0,35                                  | 1080                                    | Pb       | 11,0                                    | 10,7                                   | 0,52                                  | 456                                     |
| Ag       | 9,7                                     | 9,3                                  | 0,5                                   | 756                                     |          |   |  |                                       |   |

Проводя совершенно аналогичные рассуждения для случая полиморфного превращения, можно получить следующие формулы:

$$\sigma_1 = \frac{2L_{\text{пм}}}{n_1 \Delta V} \left( \frac{V_1}{N} \right)^{1/3} \quad (31)$$

и

$$\sigma_2 = \frac{2L_{\text{пм}}}{n_2 \Delta V} \left( \frac{V_2}{N} \right)^{1/3} \quad (32)$$

в которых  $\sigma_1$ ,  $n_1$  и  $V_1$  — поверхностное натяжение, число связей и грамм-атомный объем первой модификации;  $\sigma_2$ ,  $n_2$  и  $V_2$ , соответственно, — второй  $L_{\text{пм}}$  — теплота превращения.

Необходимо отметить, что формула (30) выведена из предположения, что при плавлении поверхностное натяжение твердой и жидкой фаз одинаково. Этот случай соответствует «нормальным» кристаллам, у которых при плавлении объем увеличивается. Если же плавление сопровождается уменьшением объема, то это прежде всего должно свидетельствовать об изменении характера, а значит, и числа связей  $n$ . Формула (30) здесь уже непригодна и необходимо пользоваться формулами (31) и (32), заменив в них теплоту превращения  $L_{\text{пм}}$  теплотой плавления  $L_{\text{пл}}$ , определяя в отдельности  $\sigma$  для твердой и жидкой фаз.

**Определение поверхностного натяжения и упругих и термически упругих процессов.** Развитые нами соображения позволяют получить чрезвычайно простое соотношение для ориентировочных подсчетов поверхностного натяжения как твердых, так и жидких тел.

Возьмем, как и ранее,  $g$ -атом веществ (в твердом или жидком состоянии) и подвергнем его равномерной изотермической деформации всестороннего растяжения. В этом случае связь между упругим напряжением и относительной деформацией объема  $\Delta V / V_0$  выражается при помощи изотермического модуля объемной упругости  $K$  или обратной ему величины — изотермической сжимаемости  $\kappa$  в форме закона Гука

$$p = K \frac{\Delta V}{V}. \quad (33)$$

Объем возрастает на  $\Delta V$ , и энергия упругих напряжений будет равна

$$A = p \frac{\Delta V}{2}. \quad (34)$$

Подставив (33) в (34), получим

$$A = K \frac{(\Delta V)^2}{2 V_0}. \quad (35)$$

Далее, разгрузив тело от упругих напряжений, сообщим ему такое количество тепла, чтобы его первоначальный объем  $V_0$  получил то же самое приращение  $\Delta V$ . Произойдет термически упругий процесс, на который затратится энергия

$$U = C_p \Delta T. \quad (36)$$

Из закона теплового расширения

$$V = V_0 + V_0 \delta \Delta T \quad (37)$$

определим приращение объема  $\Delta V = V - V_0$  и подставим его в (36). В результате получим:

$$U = C_p \frac{\Delta V}{\delta V_0}. \quad (38)$$

Энергия  $U$  расходуется на расширение тела и его нагревание; поэтому, конечно,  $U > A$ . Примем, что  $1/2 U$  расходуется на нагревание



не, а вторая половина равна энергии  $A$ :

$$A = \frac{1}{2} U; \quad (39)$$

подставляя теперь в (39) значение  $A$  из (35) и  $U$  из (39), получим

$$K \frac{(\Delta V)^2}{2V_0} = \frac{C_p \Delta V}{2V_0 \delta}; \quad K \Delta V = \frac{C_p}{\delta}. \quad (40)$$

Переходя из объема  $V_0$  в объем  $\Delta V$ , каждая из частиц  $\Delta N$  преодолевает поверхностный активационный барьер, равный, в соответствии с предыдущим, величине

$$\varepsilon = \frac{2AV_0}{n\Delta VN} = \frac{UV_0}{n\Delta VN}. \quad (41)$$

Поверхностное натяжение определим как

$$\sigma = \varepsilon n_s = \frac{UV_0}{n\Delta VN} \left( \frac{N}{V} \right)^{1/2}, \quad (42)$$

подставляя теперь в (42) значение  $U$  из (38), окончательно будем иметь

$$\sigma = \frac{C_p}{\delta n N^{1/2} V^{1/2}}. \quad (43)$$

Применение формулы (43) для вычисления  $\sigma$  показано в табл. 7.

Таблица 7

Поверхностное натяжение кристаллов при комнатной температуре

| Элемент      | $C_p$ , Дж/г-атом-град | $\delta \cdot 10^8$ , град $^{-1}$ | $n$ | $V$ , см $^3$ /г-ат | $\sigma$ (43) | $\gamma$ | $\kappa \cdot 10^{12}$ , см $^2$ /дин | $\sigma$ (45) |
|--------------|------------------------|------------------------------------|-----|---------------------|---------------|----------|---------------------------------------|---------------|
| Na           | 27,3                   | 225                                | 14  | 23,7                | 125           | 1,95     | 142                                   | 87            |
| K            | 28,9                   | 252                                | 14  | 45,5                | 75            | 2,03     | 233                                   | 62,5          |
| Cu           | 24,5                   | 50,1                               | 16  | 7,1                 | 970           | 1,96     | 7,2                                   | 1000          |
| Ag           | 25,8                   | 56,1                               | 16  | 10,3                | 735           | 2,17     | 10                                    | 730           |
| Au           | 26,4                   | 42,6                               | 16  | 10                  | 980           | 2,45     | 6,9                                   | 940           |
| Al           | 24,2                   | 71,4                               | 16  | 10                  | 540           | 2,03     | 14                                    | 555           |
| Pb           | 26,8                   | 89,3                               | 16  | 18,3                | 320           | 2,58     | 22                                    | 340           |
| Sn           | 25,9                   | 69                                 | 16  | 16,3                | 445           | 1,98     | 19                                    | 495           |
| $\alpha$ -Fe | 25,0                   | 36,3                               | 14  | 7,1                 | 1550          | 1,8      | 5,9                                   | 1490          |
| Mg           | 26,2                   | 73,5                               | 16  | 14                  | 452           | 1,78     | 27                                    | 370           |

Температурный коэффициент поверхностного натяжения из формулы (43) равен

$$\frac{d\sigma}{dT} = - \frac{C_p (d\delta/dT + 1/2 \delta^2) - \delta (dC_p/dT)}{n \delta^2 N^{1/2} V^{1/2}}. \quad (44)$$

Наконец, полагая в формуле (43)  $C_p \approx C_V$  и используя соотношение Грюнайзена

$$\gamma = \frac{\delta V}{C_V \kappa},$$

получим простейшую формулу для поверхностного натяжения как жидких, так и твердых тел:

$$\sigma = \frac{11}{\gamma n \kappa} \left( \frac{V}{N} \right)^{1/2}. \quad (45)$$

Также вполне удовлетворительно согласующуюся с экспериментальными данными (табл. 7).

## Выводы

1. Предложена термодинамическая теория поверхностного натяжения простых тел, представляющая поверхностное натяжение как функцию среднего значения энергии активации самодиффузии. Соотношения, вытекающие из теории, находятся в соответствии с данными эксперимента и удовлетворяют предельным значениям при  $T = 0^\circ \text{K}$  и  $T = T_{\text{кр}}$ .

2. Показано, что температурный коэффициент поверхностного натяжения у чистых простых тел имеет отрицательное значение (исключения могут составлять лишь области температур, близких к точкам фазовых переходов первого рода, сопровождающихся изменением координации частиц). В связи с этим отмеченные в опытах положительные значения  $d\sigma / dT$  у меди и железа-армко следует отнести на счет влияния примесей.

3. Основной аппарат теории может быть использован применительно к телам, образованным разнородными частицами.

Каспийское высшее военно-морское  
училище им. С. М. Кирова

Поступила  
2.IV. 1960

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Семенченко, Поверхностные явления в металлах и сплавах, Гостехиздат, М., 1957.
2. Б. В. Белогуров, Ж. физ. химии, **34**, 1960.
4. Дж. В. Гиббс, Термодинамические работы, Гостехиздат, 1950.
4. Л. Л. Кунин, Поверхностные явления в металлах. М., 1955.
5. E. Grüneisen, Handb. Phys., **10**, 1926.

## THERMODYNAMIC THEORY OF SURFACE TENSION

*B. V. Belogurov (Baku)*

## Summary

A thermodynamic theory of the surface tension of simple bodies has been proposed according to which the surface tension is represented as a function of the mean activation energy of self-diffusion. The relations following from the theory are in agreement with experimental data and satisfy the limiting values for  $T = 0^\circ \text{K}$  and  $T \rightarrow T_{\text{crit}}$ . It has been shown that the temperature coefficient of the surface tension for pure simple bodies possesses negative values (an exception may be only in the case of the temperature range close to first order phase transitions, accompanied by changes in coordination of the particles).

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОКИСЛЕНИЯ, ГИДРИРОВАНИЯ  
И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ГОРЕНИЯ НА ТВЕРДЫХ  
КАТАЛИЗАТОРАХVI. ОБ АКТИВНЫХ ЦЕНТРАХ И О ВОЗНИКНОВЕНИИ КИСЛОРОДНОГО  
ПОТЕНЦИАЛА НА УГЛЕ*Ю. А. Ткач и О. К. Давтян*

В предыдущих работах [1, 2] было установлено, что в процессе низкотемпературного каталитического окисления сернистого газа на угле принимает участие только та часть находящегося на нем кислорода, которая легко удаляется откачкой под вакуумом при 20°; весь остальной кислород в каталитическом окислении участия не принимает. Это указывает на то, что только некоторая часть поверхности угля является активной в процессе окисления  $\text{SO}_2$ . Предыдущие эксперименты позволили определить количество активных окисляющих центров на поверхности угля методом низкотемпературного окисления  $\text{SO}_2$ . Установлено также, что при адсорбции кислорода на угле возникает положительный потенциал, величина которого зависит от степени заполнения поверхности. По мере увеличения заполнения потенциал увеличивается и доходит до известного предела. Далее было обнаружено, что в определенных условиях количество электрохимически снятого (десорбированного) кислорода эквивалентно количеству кислорода, принявшему участие в каталитическом низкотемпературном окислении  $\text{SO}_2$  на поверхности угля. Это указывает на то, что активные центры, которые принимают участие в химическом процессе окисления  $\text{SO}_2$ , являются и электрохимически активными.

В связи с полученными результатами возникли вопросы об однородности и неоднородности активных и неактивных центров и, следовательно, о природе поверхностных «окислов» на угле, т. е. являются ли эти «окислы» какими-то определенными окислами или представляют собой целый спектр адсорбированного кислорода с различной энергией активации хемосорбции и с различной энергией связи хемосорбированных частиц с поверхностью. Далее необходимо выяснить вопрос о зависимости потенциала электрода от степени заполнения его поверхности хемосорбированным кислородом, а также вопрос о переходе хемосорбированных частиц из активного в неактивное состояние и обратно.

О. К. Давтяном [3] выдвинуты теоретические положения, что химическая и электрохимическая активность электрода (катализатора) обусловлена количеством вещества, хемосорбированного на активных центрах, а не всем хемосорбированным количеством. Кроме того, между частицами, хемосорбированными на активных и неактивных центрах, происходит обратимый переход посредством миграции по поверхности с преодолением определенного потенциального барьера. Этот процесс со временем достигает динамического равновесия. На основании этих положений была выведена формула, дающая зависимость между потенциалом электрода (катализатора с хемосорбированным газом) и количеством хемосорбированного на активных участках вещества, и формула, определяющая величину активных центров в зависимости от предельных потенциалов.

Цель настоящей работы — экспериментально показать существование перехода хемосорбированных частиц из неактивных в активные центры (наоборот) на основании изменения потенциала сажевого электрода со временем после выключения тока катодной или анодной поляризации. Далее, экспериментально будет показано, что потенциал электрода дейст-

вительно зависит от количества частиц, хемосорбированных на активных центрах, и, следовательно, подтверждается правильность выведенной на основании этого положения формулы О. К. Давтяна. Кроме того, будет описано экспериментальное определение количества активных центров по методу низкотемпературного окисления сернистого газа для сравнения с данными, вычисленными при помощи указанной формулы.

Исследование процесса перехода хемосорбированного кислорода из неактивных центров в активные и обратно. Сущность экспериментального опре-

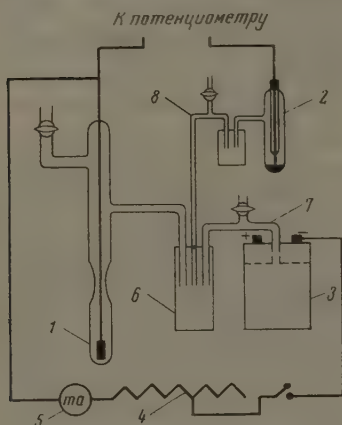


Рис. 1. Схема установки для электрохимических измерений: 1 — кварцевый сосуд с исследуемым электродом; 2 — каломельный электрод (насыщ.); 3 — батарея кислотного аккумулятора; 4 — переменное сопротивление для регулирования тока; 5 — миллиамперметр; 6 — стакан с электролитом (31%-ный раствор серной кислоты в воде); 7 — сифон с электролитом; 8 — сифон с насыщенным раствором KCl

деления перехода хемосорбированных частиц из неактивных участков в активные и обратно заключается в следующем. По нашим предположениям, потенциал обусловлен величиной хемосорбции на активных участках катализатора, следовательно, изменение потенциала должно указывать на изменение степени заполнения активных центров. Если имеет место переход хемосорбированных частиц из активных в неактивные центры и обратно, то при хемосорбции кислорода обычным или электрохимическим путем, в первую очередь, должны заполняться активные центры, так как это, с одной стороны, связано с меньшей энергией активации и, с другой стороны, газ электрохимически может выделяться только на активных центрах. После прекращения процесса выделения кислорода на поверхности катализатора первоначально хемосорбированные на активных центрах частицы должны со временем «рассасываться», переходить в неактивные центры, и отсюда ясно, что первоначальный потенциал со временем должен уменьшаться. При снятии хемосорбированного кислорода также в первую очередь, освобождаются активные центры. После прекращения процесса снятия на освободившиеся активные центры должны переходить частицы из неактивных участков, и, следовательно, потенциал электрода со временем должен увеличиваться.

**Методика эксперимента.** Опыты проводились с применением электрохимического метода в сочетании с описанной в предыдущей работе [1] вакуумной методикой. В качестве объекта исследования был взят электрод, приготовленный канальной сажи прессованием во влажном виде под давлением  $50 \text{ кг/см}^2$ , с последующим высушиванием и обработкой в вакууме при  $600^\circ$  в течение 12,5 час. Истинная поверхность приготовленного таким образом сажевого электрода, определенная нами по методу БЭТ, составляет  $98 \text{ м}^2/\text{г}$ . Исследуемый электрод (применялись электроды весом 0,25 до 0,75 г) укрепился на платиновой проволоке, которая впивалась в сосуд (см. рис. 1), изготовленный из кварцевой пробирки с переходом кварц — молибден. Перед проведением электрохимических измерений сосуд подпаивался к вакуумной установке, описание которой проводится в предыдущей работе [1], а кварцевая час-



уда помещалась в высокотемпературную печь. Производилось обезгаживание ктрודה в вакууме при  $600^\circ$  в течение 2,5 час. Затем электрод окислялся чистым лородом (под атмосферным давлением) при  $25^\circ$  в течение 2,5 час. После окисления ктрודה сосуд вскрывался, заполнялся электролитом, и электрод подвергался элект-химическому исследованию. В качестве электролита применялась 31%-ная  $H_2SO_4$ , згаженная откачкой в вакууме. Измерительная схема дана на рис. 1. Электролит

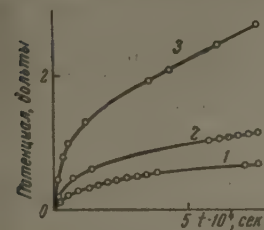


Рис. 2

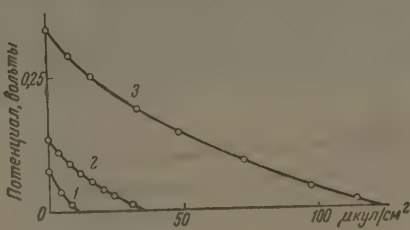


Рис. 3

Рис. 2. Кривые восстановления потенциала сажевого электрода со временем при различных температурах, полученные после выключения тока катодной поляризации: 1 —  $25^\circ$ , 2 —  $50^\circ$ , 3 —  $100^\circ$

Рис. 3. Кривые катодной поляризации сажевого электрода при различных температурах, полученные после восстановления потенциала соответственно при той же температуре: 1 —  $25^\circ$ , 2 —  $50^\circ$ , 3 —  $100^\circ$

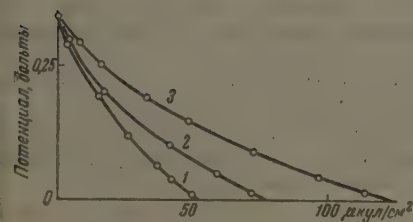


Рис. 4

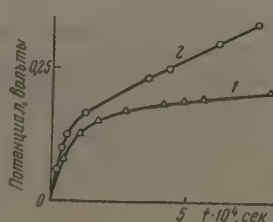


Рис. 5

Рис. 4. Кривые катодной поляризации сажевого электрода при различных температурах, полученные после восстановления потенциала до одного и того же значения при  $100^\circ$ : 1 —  $0^\circ$ , 2 —  $25^\circ$ , 3 —  $100^\circ$

Рис. 5. Кривые восстановления потенциала со временем при  $100^\circ$  электродов: 1 — из бакелитового угля и 2 — сажевого электрода

уда 1 соединялся посредством стакана 6 и сифона 7, наполненных тем же электролитом, с электролитом того же состава батареи кислотного аккумулятора 3. Сила тока, применявшегося для анодной и катодной поляризации электрода, равнялась  $5 \cdot 10^{-3}$  и  $1 \cdot 10^{-2}$  а. Потенциал сажевого электрода измерялся на потенциометре ППТВ-1 при помощи вспомогательного каломельного электрода 2, соединенного сифоном 8 со стаканом 6. Все значения потенциалов  $\epsilon$  отнесены к нормальному водородному электроду.

Результаты эксперимента и их обсуждение. На рисунках приведены кривые двух типов: 1) зависимость потенциала электрода  $\epsilon$  (в в) (ось ординат) от количества пропущенного электричества (в  $\mu\text{к}/\text{см}^2$ ) (ось абсцисс) (см. рис. 3, 4, 7, 9, 10) и 2) зависимость потенциала  $\epsilon$  (в в) (ось ординат) от времени  $\tau$  (в сек.  $\cdot 10^4$ ) (ось абсцисс) (см. рис. 2, 5, 8). На рис. 2 приведены кривые восстановления потенциала сажевого электрода со временем при  $25^\circ$  (кривая 1),  $50^\circ$  (кривая 2) и  $100^\circ$  (кривая 3), полученные после выключения тока катодной поляризации, проводимой при  $25^\circ$  до нулевого значения потенциала. Приведенные кривые показывают, что после выключения тока катодной поляризации происходит про-



песс возрастания потенциала с определенной скоростью, которая увеличивается с повышением температуры, и потенциал достигает за одно и то же время ( $\tau = 21$  час.) тем большего значения, чем выше температура. После восстановления потенциала при температурах 25, 50, 100° проводилась вторичная катодная поляризация при тех же температурах, при которых происходило восстановление. Кривые вторичных катодных поляризаций даны на рис. 3 (кривая 1 при 25°, кривая 2 при 50°, кривая 3 при 100°). Как видно, с поверхности электрода снимается разное количество кисло-

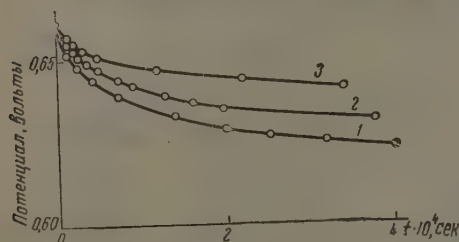


Рис. 6. Кривые падения потенциала сажевого электрода со временем при различных температурах, полученные после выключения тока анодной поляризации: 1 — 100°, 2 — 50°, 3 — 0°

разное количество снимаемого кислорода и тем большее, чем выше температура опыта.

Описанные опыты подтверждают то обстоятельство, что как в процессе снятия хемосорбированного кислорода путем катодной поляризации, так и после прекращения этого процесса кислород из неактивных участков путем миграции на поверхности переходит в активные центры. Скорость процесса миграции увеличивается с повышением температуры.

Так как опыты проводились на непористом электроде, приготовленном из канальной сажи, которая, как известно, из литературы [4, 5], имеет сферические частицы, то фактор диффузии в данном случае не играет роли. Подтверждением этому служит сравнение кривых восстановления потенциала при 100°, приведенных на рис. 5 для пористого электрода из бакелитового угля (кривая 1) и сажевого электрода (кривая 2), которое показывает, что на пористом электроде фактор диффузии замедляет процесс перехода кислорода из неактивных центров в активные.

Процесс перехода кислорода из активных участков в неактивные обнаруживается после выделения на поверхности электрода некоторого количества кислорода. Как было отмечено, после прекращения процесса выделения кислорода, который первоначально хемосорбируется на активных центрах, должно происходить «рассасывание» частиц, т. е. переход из активных центров в неактивные, и поэтому первоначальный потенциал со временем должен уменьшаться. Эксперимент, действительно, показывает наличие такого процесса. На рис. 6 даны кривые спада потенциала при различных температурах (кривая 1 при 100°, кривая 2 при 50°, кривая 3 при 0°), полученные после выключения тока анодной поляризации. Кривые показывают, что скорость процесса миграции хемосорбированного кислорода из активных центров в неактивные уменьшается с понижением температуры. Температурный ход, по-видимому, обусловлен в основном энергией активации миграции.

Экспериментальная проверка формулы, дающей зависимость потенциала электрода от степени заполнения активных центров на угле. Выведенная О. К. Давтяном [3] формула, дающая зависимость между потенциалом электрода и количеством хемосорбированного на активных

рода в зависимости от температуры; чем выше температура опыта, тем большее количество снятого кислорода.

Во второй серии опытов восстановление потенциала при катодной поляризации при 25° проводилось при одинаковой температуре, равной 100°, до одного и того же значения потенциала во всех трех опытах. Последующее проведение катодной поляризации при разных температурах (рис. 4, кривая 1 при 0°, кривая 2 при 25°, кривая 3 при 100°) также дает

центрах вещества, имеет следующий вид:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 - \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon'}{\lg 2} \lg \frac{2Q_0}{Q_0 + Q}, \quad (1)$$

где  $\varepsilon$  — потенциал электрода при данной степени заполнения, соответствующей определенному количеству кулонов  $Q$ ;  $\varepsilon_0$  — предельный потенциал электрода в данном растворе;  $Q_0$  — предельное количество активно-хемосорбированного вещества в кулонах, соответствующее потенциалу  $\varepsilon_0$ ;  $\varepsilon'$  — потенциал электрода при нулевой степени заполнения ( $Q = 0$ ).

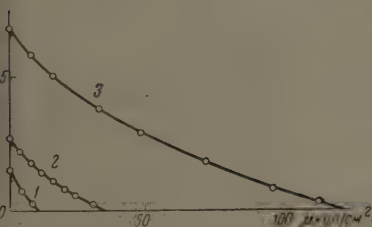


Рис. 7

рис. 7. Очистка сажевого электрода от кислорода. Кривые последовательных катодных поляризаций: 1 — первая катодная поляризация (при 25°); 2 — вторая катодная поляризация (при 100°), снятая после восстановления потенциала в течение 40 час. (см. 1 на рис. 8); 3 — третья катодная поляризация (при 100°), снятая после восстановления потенциала в тех же условиях (см. 2, на рис. 8)

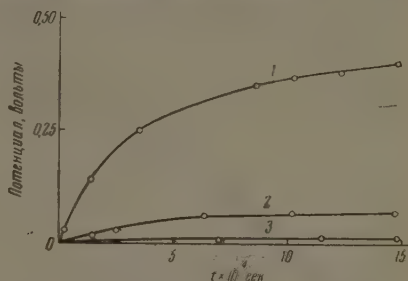


Рис. 8

рис. 8. Очистка сажевого электрода от кислорода. Кривые последовательных восстановлений потенциала при 100° в течение 40 час.: 1 — после первой катодной поляризации (см. 1 на рис. 7); 2 — после второй катодной поляризации (см. 2, на рис. 7); 3 — после третьей катодной поляризации (см. 3 на рис. 7)

Согласно этой формуле, если при хемосорбции заполняются только активные центры, то потенциал должен закономерно изменяться и дойти до определенного предела  $\varepsilon_0$ , который соответствует максимальному количеству активных центров на единицу поверхности данного катализатора, взятого в качестве электрода.

Для проверки правильности данной формулы мы должны проводить хемосорбцию газа в таких условиях, при которых процесс перехода хемосорбированных на активных центрах частиц в неактивные участки происходит с наименьшей скоростью. Как показали наши эксперименты, таким условиям удовлетворяет проведение электрохимической адсорбции газа при возможно низких температурах и относительно больших плотностях тока.

**Методика эксперимента.** Экспериментальная установка для снятия катодных зарядов при анодной и катодной поляризации аналогична приведенной на рис. 1.

Применявшийся при исследовании сажевый электрод подвергался электрохимической очистке от имеющегося на нем кислорода путем многократного сочетания катодной поляризации с последующим восстановлением потенциала в течение определенного времени (рис. 7, 8). Катодная поляризация электрода первый раз (рис. 7, кривая 1) производилась при 25°. Затем, после выключения тока, проходил процесс восстановления потенциала при 100° в течение 40 час. (рис. 8, кривая 1). Вторичная катодная поляризация проводилась при 100° (рис. 7, кривая 2). После выключения тока потенциал за то же время, при той же температуре восстанавливается до значительно меньшей величины (рис. 8, кривая 2), чем в первый раз. Катодная поляризация, проведенная в третий раз, при той же температуре (рис. 7, кривая 3) показывает уменьшение количества снимаемого кислорода. Проведенный после этого в тех же ус-

ловиях процесс восстановления потенциала (рис. 8, кривая 3) свидетельствует о практически полной очистке сажевого электрода от имеющегося на нем кислорода.

После очистки сажевого электрода от кислорода описанным способом проводилась анодная поляризация электрода при различных температурах и плотностях тока.

**Результаты эксперимента и их обсуждение.**  
В результате проведенных опытов были получены анодные кривые за-  
ряжения при 0 и 100° и при различных плотностях тока, равных  $1,06 \cdot 10^{-9}$

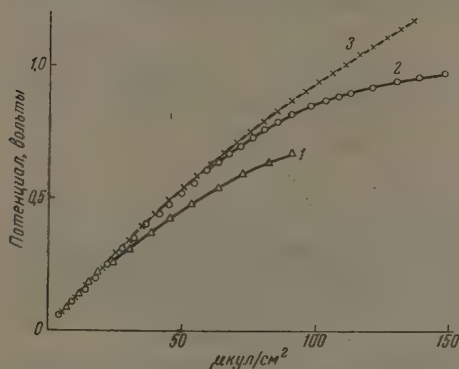


Рис. 9. Кривые анодной поляризации сажевого электрода при 100° и разных плотностях тока: 1 — при плотности тока  $1,06 \cdot 10^{-9}$  а/см<sup>2</sup>; 2 — при плотности тока  $1,41 \cdot 10^{-8}$  а/см<sup>2</sup>; 3 — вычисленная по формуле (1).

и  $1,41 \cdot 10^{-8}$  а/см<sup>2</sup>, приведенные на рис. 9 и 10. Для сравнения на этих же рисунках даются кривые, полученные в результате вычислений по формуле (1); данные вычислений на этих кривых отмечены крестиками. Как видно из рис. 9 и 10, при 100° совпадение участка экспериментальной кривой с

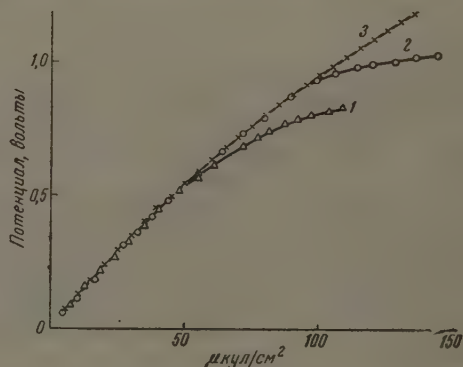


Рис. 10. Кривые анодной поляризации сажевого электрода при 0° и разных плотностях тока: 1 — при плотности тока  $1,06 \cdot 10^{-9}$  а/см<sup>2</sup>; 2 — при плотности тока  $1,41 \cdot 10^{-8}$  а/см<sup>2</sup>; 3 — вычисленная по формуле (1).

вычисленной кривой увеличивается с увеличением плотности тока; на рис. 9 кривая 1 соответствует плотности тока  $1,06 \cdot 10^{-9}$  а/см<sup>2</sup> и кривая 2 —  $1,41 \cdot 10^{-8}$  а/см<sup>2</sup>. Такое увеличение интервала совпадения экспериментальной и теоретической кривых объясняется тем, что при большой плотности тока в течение сравнительно малого времени хемосорбируется большое количество кислорода, которое не успевает перейти в неактивные участки, тогда как при малой плотности тока для такого перехода имеется достаточно времени.

Как было показано, скорость миграции хемосорбированных частиц из активных центров в неактивные уменьшается при понижении температуры (см. кривые на рис. 2 и 6). Из этого следует, что с понижением температуры

опыта экспериментальная кривая еще в большей степени должна совпадать с теоретической кривой. Действительно, кривая 1 (рис. 10), полученная при  $0^\circ$  и плотности тока  $1,06 \cdot 10^{-9} \text{ а/см}^2$ , совпадает с теоретической кривой на большем участке, чем соответствующая кривая, полученная при той же плотности тока, но при  $100^\circ$  (рис. 9, кривая 1). Повышение плотности тока при  $0^\circ$  до  $1,41 \cdot 10^{-8} \text{ а/см}^2$  (рис. 10, кривая 2) дает почти полное совпадение экспериментальной и теоретической кривых.

Определение числа активных центров на поверхности сажи. Согласно формуле (1) предельное количество вещества, хемосорбированного на активных центрах поверхности рассматриваемого катализатора, может быть определено следующим выражением:

$$Q_0 = \frac{Q}{2 \cdot 10^{-0,301 \Delta \varepsilon / \Delta \varepsilon - 1}}, \quad (2)$$

где

$$\Delta \varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon; \quad \Delta \varepsilon' = \varepsilon_0 - \varepsilon'.$$

При помощи этой формулы можно определить количество активных центров, если известны  $\varepsilon_0$ ,  $\varepsilon'$  и одно из значений  $\varepsilon$  при соответствующем  $Q$ . Из кривых анодной поляризации кислорода на сажевом электроде, приведенных на рис. 9 и 10, можно определить все указанные величины. В результате вычислений при помощи уравнения (2) было получено значение  $Q_0$ , равное  $131,64 \text{ мк/см}^2$ . Определенное отсюда число атомарного кислорода, принимаемое за число активных центров, составляет  $4,107 \cdot 10^{18}$  на  $1 \text{ м}^2$  поверхности сажи.

В предыдущей работе [1] была показана возможность определения числа активных центров на поверхности обычного древесного активированного угля методом низкотемпературного окисления сернистого газа по предельному количеству окисленного продукта в виде  $\text{SO}_3$ . Представляло интерес определить этим же методом число активных центров на саже и сравнить найденное значение с вычисленным по формуле (2). Сущность метода низкотемпературного окисления  $\text{SO}_2$  заключается в следующем. Как показали наши исследования [1], на поверхности различных катализаторов, в частности на угле, при низких температурах (например, комнатной) адсорбция сернистого ангидрида в присутствии кислорода сопровождается частичным его окислением с образованием устойчивого поверхностного соединения. При отсутствии в процессе окисления водяных паров это поверхностное соединение представляет собой  $\text{SO}_3$  и может быть отделено от поверхности катализатора химическим путем (отмывание в кипящей воде). Количество окисленного продукта  $\text{SO}_3$  увеличивается с увеличением времени окисления и достигает некоторого предельного значения, т. е. каталитический процесс происходит на определенном количестве активных центров. Так как каждая молекула окисленного продукта в виде  $\text{SO}_3$  соответствует хемосорбированной молекуле  $\text{SO}_2$  на активном центре (представляющем собой хемосорбированный на угле кислород), то, зная предельное количество окисленного продукта, можно знать общее число активных центров на поверхности катализатора.

Опыты по низкотемпературному окислению  $\text{SO}_2$  производились в вакуумной установке, описанной в предыдущем сообщении [1]. Методика определения предельного количества окисленного продукта в виде  $\text{SO}_3$  при низкотемпературном окислении сернистого газа заключалась в следующем. Сажевые таблетки, полученные таким же путем, как и применявшиеся при электрохимическом исследовании сажевые электроды, описанные в первом пункте настоящего сообщения, подвергались обработке в вакууме при  $600^\circ$  в течение 2,5 час. После охлаждения до  $25^\circ$  сажевые таблетки



приводились в соприкосновение с кислородом (предварительного осушенным жидким воздухом) и сернистым газом, находящимися при одинаковых парциальных давлениях, равных 300 мм рт. ст. После проведения процесса окисления при 25° в течение определенного времени производились десорбция газов и определение окисленного продукта на сажевых таблетках химическим путем (отмывание в кипящей воде).

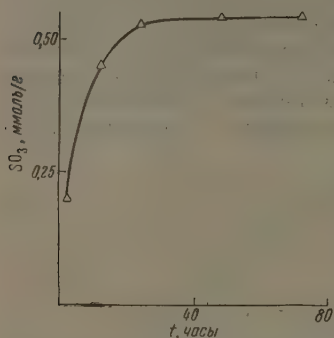


Рис. 11. Зависимость количества окисленного продукта в виде  $SO_3$ , полученного при низкотемпературном окислении  $SO_2$  на саже, от времени окисления

Результаты опытов по описанной методике приведены на рис. 11, где по оси ординат даны количества окисленного продукта  $SO_3$  в ммоль/г, а по оси абсцисс — время окисления в часах. Полученное по данной кривой предельное количество окисленного продукта в виде  $SO_3$  составляет 0,5464 ммоль/г, что соответствует количеству кислорода, принявшему участие в каталитическом процессе, равному  $107,60 \text{ } \mu\text{к/см}^2$ . Найденное отсюда число атомарного кислорода, принимаемое за число активных центров, равно  $3,358 \cdot 10^{18}$  на  $1 \text{ м}^2$  поверхности сажи. Из сравнения полученной величины по методу низкотемпературного окисления сернистого газа и вычисленной по формуле (2), т. е.  $4,107 \cdot 10^{18}$  на  $1 \text{ м}^2$ , видно, что совпадение по-

лучаемых величин вполне удовлетворительно. Это подтверждает наличие соответствия между химически и электрохимически активным кислородом на поверхности сажи.

### Выводы

1. Экспериментально показано существование перехода хемосорбированного на поверхности сажевого электрода (катализатора) кислорода из неактивных в активные центры и обратно посредством миграции по поверхности до установления динамического равновесия. Установлено, что скорость миграции увеличивается с повышением температуры.

2. Экспериментально подтверждена для случая хемосорбции кислорода на сажевом электроде правильность формулы О. К. Давтяна, дающей зависимость потенциала электрода от степени заполнения активных центров хемосорбированным веществом. Этим самым подтверждается выдвинутое положение о том, что потенциал электрода обусловлен не хемосорбированным газом вообще, а электрохимически (и химически) активным хемосорбированным газом, который составляет некоторую часть общего количества адсорбированного газа.

3. По методу низкотемпературного окисления  $SO_2$  было определено количество активных центров на поверхности сажи, которое составляет  $3,358 \cdot 10^{18}$  на  $1 \text{ м}^2$ . Совпадение этой величины с величиной  $4,107 \cdot 10^{18}$  числа активных центров на  $1 \text{ м}^2$ , полученной вычислением при помощи формулы О. К. Давтяна, является вполне удовлетворительным. Эти данные также подтверждают наличие соответствия между химически и электрохимически активным кислородом на саже.



## ЛИТЕРАТУРА

- О. К. Давтян и Ю. А. Ткач, Ж. физ. химии, 35, 992, 1961.  
 О. К. Давтян, Б. А. Манакин, Э. Г. Мисюк, Ю. Н. Полищук,  
 Ж. физ. химии, 35, 1186, 1961.  
 О. К. Давтян, Ж. физ. химии, 35, 2582, 1961.  
 В. В. Кельцев и П. А. Теснер, Сажа — свойства, производство и применение, Гостехиздат, 1952.  
 С. С. Воюцкий и С. И. Рубина, Успехи химии, 21, 84, 1952.

STUDIES ON THE MECHANISM OF OXIDATION, HYDROGENATION  
 AND ELECTROCHEMICAL COMBUSTION ON SOLID CATALYSTS.

VI. CONCERNING THE ACTIVE CENTERS AND THE APPEARANCE OF THE OXYGEN  
 POTENTIAL ON CARBON

*Yu. A. Tkach and O. K. Davtyan (Odessa)*

Summary

The surface migrational transition of chemisorbed oxygen on a carbon black electrode (catalyst) surface from inactive to active centers and vice versa until establishment of dynamic equilibrium has been experimentally demonstrated. The rate of migration was found to increase with the temperature. The validity of Davtyan's formula correlating the electrode potential and degree of coverage of the active centers by the chemisorbed substance has been confirmed experimentally. This gives proof of the proposal that the electrode potential is due not to the chemisorbed gas in general but to electrochemically and chemically active chemisorbed gas which forms only part of the total amount of gas adsorbed. The amount of active centers on the carbon black surface was determined from the low temperature oxidation of  $\text{SO}_2$ . The value found  $3.358 \times 10^{18}$  per  $m^2$  is in satisfactory agreement with the value  $4.107 \cdot 10^{18}$  per  $m^2$  calculated with the aid of Davtyan's formula. These data also confirm the existence of a relationship between the chemically and electrochemically active oxygen on carbon black.

## ПРОБЛЕМА УПОРЯДОЧЕННОСТИ И НЕУПОРЯДОЧЕННОСТИ ЭНЕРГИИ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ. I

*Н. И. Кобозев*

Развитие термодинамики привело к необходимости, наряду с частными видами энергии — тепловой, световой, электрической и пр., различать две ее общие формы — свободную и связанную — по терминологии Гельмгольца. Уравнение Гиббса — Гельмгольца устанавливает соотношение между изменением полной, свободной и связанной энергиями процесса: \*

$$\Delta U_v = \Delta F_v + T\Delta S_v \text{ или } \Delta U_p = \Delta F_p + T\Delta S_p. \quad (1)$$

В дальнейшем будут рассматриваться только термодинамически разрешенные процессы перехода исходных тел  $A$  при стандартных концентрациях или давлениях ( $1 \text{ моль/л}$ ,  $1 \text{ атм}$ ) в тела  $B$  при тех же стандартных условиях при температуре  $T$ . Таким образом, для рассматриваемых процессов по условию

$$\Delta F_v < 0; \quad \Delta F_p < 0. \quad (2)$$

Источником свободной энергии, т. е. максимальной работы химического процесса, может являться либо внутренняя энергия молекул, либо энергия среды, либо то и другое вместе. Соответственно с этим возможны три термодинамических класса химических реакций:

I класс:  $\Delta U < 0$ ;  $\Delta S < 0$ ;  $\Delta F < 0$  (по условию);

$$\Delta F_v = \Delta U_v - T\Delta S. \quad (3)$$

Здесь источником свободной энергии процесса является уменьшение внутренней энергии системы  $\Delta U$ ,  $\eta$ -я часть которой способна при обратимом изотермическом проведении процесса выделиться в виде свободной энергии  $\Delta F$  или работы  $A_{\text{макс}}$ , а  $(1 - \eta)$ -я часть — в виде обратимого тепла  $T\Delta S$  (см. рис. 1, а).

II класс:  $\Delta U > 0$ ;  $\Delta S > 0$ ;  $\Delta F < 0$  (по условию);

$$\Delta F = T\Delta S - \Delta U. \quad (4)$$

Здесь источником свободной энергии является энергия среды, получаемая системой в виде обратимого тепла  $T\Delta S$ ,  $\eta$ -я часть которого выделяется в виде свободной энергии  $\Delta F$  или работы  $A_{\text{макс}}$ , а  $(1 - \eta)$ -я

\* Величины с индексом  $v$  обозначают изохорные, а с индексом  $p$  — изобарные изменения функций. Таким образом,  $\Delta U_p = \Delta H$ . Изменение всех величин берется в термодинамической системе знаков:  $\Delta U$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta F$  и представляет изменения соответствующих функций при данной температуре либо при постоянном объеме и стандартных концентрациях  $c = 1 \text{ моль/л}$  (для  $\Delta F_v$ ), либо при стандартных парциальных давлениях  $p = 1 \text{ атм}$  (для  $\Delta F_p = \Delta Z$ ). При нашем анализе будем пользоваться величиной изменения изохорного потенциала, т. е. изменения свободной энергии  $\Delta F$  наиболее просто связанной с максимальной работой процесса:  $A_{\text{макс}} = -\Delta F$ . Без существенных изменений эти рассуждения могут быть распространены и на  $\Delta Z$ .

часть преобразуется во внутреннюю энергию продукта реакции  $\Delta U$  (см. рис. 1, б).

III класс:  $\Delta U < 0$ ;  $\Delta S > 0$ ;  $\Delta F < 0$  (по условию);

$$\Delta F = \Delta U + T\Delta S. \quad (5)$$

Здесь в свободную энергию переходит и внутренняя энергия превращающейся системы  $\Delta U$  и поглощаемое из внешней среды обратимое тепло  $T\Delta S$  (см. рис. 1, в).

Источником свободной энергии, т. е. работы химического процесса, могут быть только положительные слагаемые в правой части выражения для  $\Delta F$ , как это отображено в уравнениях (3) — (5).

Если держаться формального гиббсовского определения  $\Delta U$ ,  $\Delta F$ ,  $\Delta S$  как характеристических функций — потенциалов с определенными свойствами, то можно избежать вопроса о физическом разграничении между «свободной» и «связанной» энергией. Но поскольку самопроизвольный химический процесс, протекающий обратимо и изотермически, всегда может служить источником реальной работы  $A = -\Delta F$ , то метод функций не снимает и не лишает плодотворности гельмгольцовскую идею о разделении энергии на свободную и связанную. Однако это разделение не является достаточно отчетливым. Обычное определение свободной энергии как энергии, способной превращаться в «полезную» работу в результате обратимого и изотермического проведения процесса, представляется недостаточным, так как при этом происходит замена одного понятия («свободы» энергии) другим («полезностью» работы), которое также требует определения. Дать такое определение в общем виде едва ли возможно, так как «полезность» работы неразрывно связана с условиями эксперимента, при котором она используется, в первую очередь — с соотношением между масштабом того мира, в котором действует экспериментатор, и величиной получаемой работы. Многие, даже макроскопические виды работ, вроде механического труда насекомых, лежат настолько ниже пространственно-энергетического масштаба нашего мира, т. е. настолько мало меняют его энергетическое состояние, что для себя мы их не можем отнести к категории «полезной» работы. Поэтому для определения «свободной энергии» и «полезной работы» требуются более строгие критерии.

Векторное изображение термодинамических функций. Как известно, энергия является скалярной величиной, т. е. она складывается по законам скалярной алгебры, и сам закон сохранения энергии выражает скалярное сложение отдельных видов и количеств энергии.

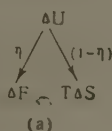
Однако в соответствующем пространстве функциям полной, свободной и связанной энергий могут быть сопоставлены определенные векторы, т. е. функции, которые будут складываться по закону сложения векторов, геометрически — при одновременном скалярном сложении соответствующих им энергий.

Задача ставится так, чтобы найти такие функции, которые бы в избранном пространстве являлись градиентами потенциальных функций  $\varphi_U$ ,  $\varphi_F$  и  $\varphi_{TS}$ , имеющих размерность энергии и связанных с полной, свободной и связанной энергиями процесса.

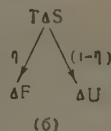
Такой постановкой мы ограничиваем свое исследование случаем потенциального безвихревого поля, для которого

$$\text{rot grad } \varphi = 0. \quad (6)$$

I-ый класс  
реакций



II-ой класс  
реакций



III-ий класс  
реакций

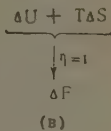


Рис. 1

Известно, что скалярной потенциальной функции  $\varphi$  всегда можно сопоставить вектор  $\text{grad } \varphi$ , который определяется из соотношения

$$d\varphi = \text{grad } \varphi \cdot d\mathbf{r} = \left( \mathbf{k} \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial \varphi}{\partial y} + \mathbf{l} \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right) (k dx + j dy - l dz), \quad (7)$$

где  $\mathbf{k}$ ,  $\mathbf{l}$ ,  $\mathbf{j}$  — единичные векторы (орты), указывающие направление осей,  $d\mathbf{r}$  — вектор элементарного смещения, который характеризуется второй скобкой в приведенном уравнении и, следовательно, равен

$$d\mathbf{r} = \mathbf{k} dx + \mathbf{j} dy + \mathbf{l} dz; \quad (8)$$

отсюда получим

$$\text{grad } \varphi = \nabla \varphi = \left( \mathbf{k} \frac{\partial}{\partial x} + \mathbf{j} \frac{\partial}{\partial y} + \mathbf{l} \frac{\partial}{\partial z} \right) \varphi, \quad (9)$$

где вектор  $\nabla$ , выраженный скобкой перед скалярной величиной  $\varphi$ , является не множителем, а оператором, выражающим указанное действие над скаляром  $\varphi$ . Нужно отметить, что любой функции, дифференциал которой по соответствующим переменным является полным дифференциалом, формально может быть сопоставлен вектор  $\text{grad } \varphi$  в системе тех же переменных, выражаемых уравнением (9). Поскольку термодинамические функции  $\Delta U$ ,  $\Delta F$  и  $\Delta S$  — характеристические функции и их дифференциалы есть полные дифференциалы, то им могут соответствовать определенные функции, которые будут градиентами этих потенциальных функций, т. е. векторами в избранном пространстве.

Приведенные основные определения делают возможным отыскание таких условных векторных величин (условных в том смысле, что они не будут относиться к обычному пространству), которые помогли бы с новой стороны уяснить внутреннюю связь между изменениями термодинамических функций при химическом процессе. Эта задача аналогична сопоставлению потенциальным функциям, образующим систему эквипотенциальных поверхностей, поля соответствующих им градиентов, удовлетворяющих условию потенциального поля (6). Рассмотрение выражения кинетической энергии массы  $m$ , движущейся со скоростью  $v$ , дает пример такой операции (10), которая позволяет перевести скаляр кинетической энергии в вектор скорости  $\mathbf{v}$  или импульса  $\mathbf{p}$ , помноженные на соответствующие скаляры:

$$V \sqrt{\frac{mv^2}{2}} = \left( \frac{m}{2} \right)^{1/2} \mathbf{v} = \frac{1}{(2m)^{1/2}} \mathbf{p}. \quad (10)$$

Правомерность применения аналогичной операции к термодинамическим функциям  $\Delta U$ ,  $\Delta F$  и  $T\Delta S$  для получения соответствующих векторов должна быть подтверждена согласованностью этой операции с первым и вторым началом термодинамики.

Представим величины термодинамических функций как скалярные произведения соответствующих им векторов, которые определим из соотношения\*:

$$\Delta U = (\Delta U^{1/2} \cdot \Delta U^{1/2}); \quad \Delta F = (\Delta F^{1/2} \cdot \Delta F^{1/2}); \quad T\Delta S = \{(T\Delta S)^{1/2} \cdot (T\Delta S)^{1/2}\}. \quad (11)$$

Для краткости обозначим: вектор полной энергии  $\Delta U^{1/2}$  — через  $\mathbf{u}$ -вектор, вектор свободной энергии  $\Delta F^{1/2}$  — через  $\mathbf{f}$ -вектор, вектор связанной энергии  $(T\Delta S)^{1/2}$  — через  $\mathbf{g}$ -вектор. Тогда

$$\Delta U = (\mathbf{u} \cdot \mathbf{u}); \quad \Delta F = (\mathbf{f} \cdot \mathbf{f}); \quad T\Delta S = (\mathbf{g} \cdot \mathbf{g}). \quad (12)$$

\* Рациональность именно такого выбора векторов, сопоставляемых термодинамическим функциям, определяется тем, что при соблюдении условия ортогональности (декартовы координаты) квадрат каждого вектора равен соответствующей энергии, а сумма этих квадратов (т. е. энергий) удовлетворяет уравнению Гиббса — Гельмгольца (подробней см. ниже).

Будем откладывать (см. рис. 2) отрезки вектора  $\mathbf{f}$  по оси  $y$ , направление которой характеризуется единичным вектором  $\mathbf{j}$ , а отрезки вектора — по оси  $x$ , направление которой характеризуется единичным вектором  $\mathbf{i}$ , т. е. положим

$$\mathbf{f} = \mathbf{j} \cdot \Delta F^{1/2}; \quad \mathbf{g} = \mathbf{k} (T \Delta S)^{1/2}. \quad (13)$$

Так как у всех самопроизвольно идущих процессов  $\Delta F < 0$ , т. е. изменения среда увеличивает, а реагирующая система уменьшает запас свободной энергии, то вектор  $\mathbf{f}$  будет иметь мнимое значение. Векторы полной энергии  $\mathbf{u}$  и связанной  $\mathbf{g}$  будут иметь мнимое или действительное значение в зависимости от знака  $\Delta U$  и  $\Delta S$ : для I класса реакций они будут иметь мнимые значения, для II класса — действительные, для III —  $\mathbf{u}$  — мнимое и  $\mathbf{g}$  — действительное\*.

Векторное сложение векторов  $\mathbf{f}$  и  $\mathbf{g}$  приводит замыкающему вектору  $\mathbf{P}$ , который будем откладывать в направлении, характеризующемся единичным вектором  $\mathbf{r}$ :

$$\mathbf{P} = \mathbf{r} \cdot p = \mathbf{f} + \mathbf{g} = \mathbf{j} \cdot \Delta F^{1/2} + \mathbf{k} (T \Delta S)^{1/2}, \quad (14)$$

куда

$$p^2 =$$

$$P^2 = \mathbf{j}^2 \cdot \Delta F + 2\mathbf{j} \cdot \mathbf{k} \cdot \Delta F^{1/2} (T \Delta S)^{1/2} + \mathbf{k}^2 (T \cdot \Delta S), \quad (15)$$

Считая, что выбранные единичные векторы образуют ортогональную систему, т. е.

$$r^2 = \mathbf{j}^2 = \mathbf{k}^2 = 1; \quad (\mathbf{j} \cdot \mathbf{k}) = 0,$$

получим

$$P^2 = \Delta F + T \Delta S = \Delta U. \quad (16)$$

Следовательно, вектор  $\mathbf{P}$  можно отождествлять с вектором полной энергии\*\*

$$\mathbf{P} = \Delta U^{1/2} = \mathbf{r} \cdot \Delta U^{1/2} = \mathbf{u}, \quad (17)$$

\* Мнимость векторов  $\mathbf{f}$ ,  $\mathbf{g}$ ,  $\mathbf{u}$  обуславливается принятой системой знаков и не имеет значения для дальнейших рассуждений.

\*\* Для проводимых рассуждений конкретный вид потенциальных функций  $\Phi_U$ ,  $\Phi_F$ ,  $\Phi_S$  не существен. Но они, во всяком случае, должны иметь размерность энергии, следовательно, быть линейно связанными с  $\Delta U$ ,  $\Delta F$  и  $T \Delta S$ . В принятом пространстве (рис. 2)  $d\Phi/dx$  изображает производную соответствующей потенциальной функции по длине соответствующего вектора  $\mathbf{u}$ ,  $\mathbf{f}$  или  $\mathbf{g}$ . Следовательно, например,

$$dr = d(\Delta U^{1/2}) = \frac{1}{2} \frac{d\Delta U}{\Delta U^{1/2}}$$

аналогично для  $\Delta F$  и  $T \Delta S$ ). Отсюда

$$d\Phi_U = dr \cdot \Delta U^{1/2};$$

тогда

$$d\Phi_U = \frac{1}{2} d\Delta U,$$

куда

$$\Phi_U = \frac{1}{2} \Delta U + c$$

аналогично для  $\Phi_F$  и  $\Phi_S$ ). Таким образом, изменение потенциальной функции, градиент которой дается уравнением (9), является линейным относительно изменения полной, свободной или связанной энергий при химическом процессе.

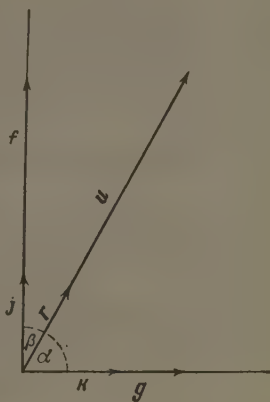


Рис. 2



где  $\mathbf{r}$  (единичный вектор вектора  $\mathbf{u}$ ) связан следующим соотношением с ортами  $\mathbf{j}$  и  $\mathbf{k}$ :

$$\mathbf{r} = \mathbf{k} \cos \alpha + \mathbf{j} \cos \beta, \quad (18)$$

откуда, учитывая условие ортогональности,

$$r^2 = k^2 \cos^2 \alpha + [2\mathbf{k} \cdot \mathbf{j} \cos \alpha \cdot \cos \beta + j^2 \cos^2 \beta = 1$$

(здесь  $\alpha$  и  $\beta$  — углы между единичным вектором и ортами).

Таким образом, векторная сумма векторов  $\mathbf{f}$  и  $\mathbf{g}$  дает вектор полной энергии  $\mathbf{u}$ , а скалярная сумма их квадратов приводит к уравнению Гиббса — Гельмгольца. Можно видеть, что, независимо от действительного или мнимого значения векторов  $\mathbf{u}$  и  $\mathbf{g}$  (при всегда мнимом значении вектора  $\mathbf{f}$ ), система этих векторов всегда будет удовлетворять этому уравнению. Этим доказывается, что векторы, сопоставляемые термодинамическим функциям  $\Delta U$ ,  $\Delta F$  и  $T\Delta S$ , удовлетворяют обоим началам термодинамики.

Векторный характер функций  $\Delta U^{1/2}$ ,  $\Delta F^{1/2}$  и  $(T\Delta S)^{1/2}$  наглядно видно из того, что только их геометрическое, но не скалярное сложение удовлетворяет уравнению Гиббса — Гельмгольца.

По правилам векторного сложения вектор  $\mathbf{u}$  будет представлять замыкающую любой траектории изображающей точки в избранном пространстве, т. е. не будет зависеть от пути процесса. Таким образом, это пространство имеет свойство консервативного силового поля. Потенциальный характер этого термодинамического поля следует также из того, что

$$\text{rot} \cdot \text{grad } \varphi_U = \mathbf{r} \left[ \left( \frac{\partial \Delta U}{\partial \Delta F} \right)_{T\Delta S} + \left( \frac{\partial \Delta U}{\partial (T\Delta S)} \right)_{\Delta F} \right] = 0. \quad (19)$$

Рассмотрим некоторые основные свойства системы термодинамических векторов  $\mathbf{u}$ ,  $\mathbf{f}$  и  $\mathbf{g}$ .

Прежде всего отметим, что вектор  $\mathbf{u}$  не обращается в нуль, если скалярная величина  $\Delta U = 0$ . Это связано с тем, что величина  $\Delta U$  выражается с к а л я р н о й суммой ( $-\Delta F$ ) и ( $\pm T\Delta S$ ), а вектор  $\mathbf{u}$  представляет векторную сумму векторов  $\mathbf{f}$  и  $\mathbf{g}$  и выражается комплексной величиной

$$\mathbf{u} = \mathbf{k} (T \cdot \Delta S)^{1/2} + i\mathbf{j} \Delta F^{1/2} \quad (\text{при } \Delta S > 0) \quad (20)$$

или

$$\mathbf{u} = i [\mathbf{k} (T\Delta S) + \mathbf{j} \Delta F^{1/2}] \quad (\text{при } \Delta S > 0).$$

Поэтому вектор  $\mathbf{u}$  обращается в нуль только при  $\Delta F^{1/2} = (T\Delta S)^{1/2} = 0$ , в то время как скаляр  $\Delta U$  обращается в нуль при  $T\Delta S = -\Delta F$  и при  $T\Delta S = \Delta F = 0$ . К тому же результату можно прийти, изобразив комплексные величины через круговые координаты. Соотношения же между скалярными произведениями соответствующих векторов  $(\mathbf{u} \cdot \mathbf{u})$ ,  $(\mathbf{f} \cdot \mathbf{f})$  и  $(\mathbf{g} \cdot \mathbf{g})$  всегда будет удовлетворять уравнению Гиббса — Гельмгольца.

Если взять скалярное произведение векторов  $\mathbf{u}$ ,  $\mathbf{f}$  и  $\mathbf{g}$ , то получим:

для I класса реакций

$$(\mathbf{u} \cdot \mathbf{u}) = i^2 u^2 = -\Delta U, \quad (20a)$$

$$(\mathbf{f} \cdot \mathbf{u}) = \mathbf{f} \cdot \mathbf{u} \cdot \cos \beta = -\Delta F \quad (\text{так как } \cos \beta = f/u \text{ и } f^2 = i^2 \Delta F), \quad (20б)$$

$$(\mathbf{g} \cdot \mathbf{u}) = \mathbf{g} \cdot \mathbf{u} \cdot \cos \alpha = -T\Delta S = -Q_{\text{обрат}} \quad (\text{так как } \cos \alpha = g/u \text{ и}$$

$$g^2 = i^2 T\Delta S). \quad (20в)$$

для II класса реакций

$$(\mathbf{u} \cdot \mathbf{u}) = u^2 = \Delta U, \quad (21a)$$

$$(\mathbf{f} \cdot \mathbf{u}) = f \cdot u \cdot \cos \beta = -\Delta F \quad (21б)$$

(так как  $\cos \beta = |f|/|u|$  и  $f^2 = i^2 \Delta F$ )

$$(\mathbf{g} \cdot \mathbf{u}) = g \cdot u \cdot \cos \alpha = T \Delta S = Q_{\text{обр}}$$

$$(\text{так как } \cos \alpha = g/u \text{ и } g^2 = T \Delta S). \quad (21в)$$

Можно видеть, что химическая работа— $\Delta F$  имеет здесь то же выражение, что и механическая работа, представляющая скалярное произведение вектора силы на вектор пути. Это позволяет рассматривать один род векторов, напр. векторы  $\mathbf{f}$  и  $\mathbf{g}$  как условные «термодинамические пути» превращающейся системы, а вектор  $\mathbf{u}$  как условную «термодинамическую силу», действующую на этих путях. Скалярное произведение  $\mathbf{u}$  на  $\mathbf{f}$ , так же как скалярное произведение обычной силы на путь, дает работу химического превращения  $A_{\text{макс}} = -\Delta F$  (20б), (21б), эквивалентную в механике уменьшению потенциальной энергии при самопроизвольно протекающем процессе.

Поскольку «сила»  $\mathbf{u}$  на «пути»  $\mathbf{f}$  способна произвести работу, т. е. направленное перемещение макроскопического тела против действующего на него поля (например, поля тяготения), то вектор «пути»  $\mathbf{f}$  должен быть вполне упорядоченным, т. е. точно ориентированным. Это — в е к т о р ы й путь термодинамической системы. Так как термодинамические системы относятся к тем, у которых связи не зависят от времени, то гальтонова функция  $H_{\Gamma}$  для них совпадает с полной энергией, выражаясь суммой потенциальной и кинетической энергий:

$$\Delta H_{\Gamma} = \Delta \Pi + \Delta K \quad (22)$$

$\Delta K$  — изменение кинетической, а  $\Delta \Pi$  — потенциальной энергий), чему в термодинамике соответствует уравнение Гиббса — Гельмгольца

$$\Delta U = \Delta F + \Delta G$$

где  $\Delta G = T \Delta S = Q_{\text{обр}}$ .

Следовательно, скалярное произведение «силы»  $\mathbf{u}$  на «путь»  $\mathbf{G}$  в механическом смысле эквивалентно изменению «кинетической энергии» при процессе и выражается в виде получаемого или отдаваемого системой обратимого тепла («термодинамическое трение»):

$$(\mathbf{u} \cdot \mathbf{g}) = \Delta K = \Delta G = \pm Q_{\text{обр}}. \quad (23)$$

Это соотношение показывает, что «путь»  $\mathbf{g}$  в противоположность «пути»  $\mathbf{f}$  является неупорядоченным, т. е. не имеет постоянной направленности в избранном пространстве. Это — б р о у н о в с к и й путь термодинамической системы. Поэтому действие «силы»  $\mathbf{u}$  на этом «пути» дает не макроскопическую работу, а сумму живых сил большого числа частиц, дезориентированных в пространстве, т. е. т е п л о. Таким образом, «термодинамические пути»  $\mathbf{f}$  и  $\mathbf{g}$  образуют систему из вполне ориентированного (упорядоченного) и дезориентированного (неупорядоченного) векторов.

Для изображения системы таких векторов существенно, что требование первого закона термодинамики не определяет направления вектора полной энергии  $\mathbf{u}$  и ограничивается лишь тем, чтобы скалярная величина квадрата этого вектора  $u^2$  выражала изменение полной энергии при химическом процессе  $\Delta U$  и оставалась для данного процесса постоянной. Следовательно, первый закон будет оправдываться для всех радиусов-

векторов окружности с радиусом  $u$ . Направление же вектора  $u$  (угол  $\alpha$  на рис. 2) определится вторым началом термодинамики, т. е. соотношением между  $\Delta F$  и  $T\Delta S$ . Это направление определяется относительно векторов  $f$  и  $g$ ; поэтому все соотношения, в том числе скалярное выражение первого и второго начал термодинамики в виде уравнения (1), останутся в силе при повороте системы векторов на рис. 1 вокруг ориентированного  $f$ -вектора. При этом вектор  $g$ , оставаясь перпендикулярным к вектору свободной энергии, будет вращаться, заполняя площадь радиусом  $g$ , равную

$$\pi g^2 = \pi T\Delta S, \quad (24)$$

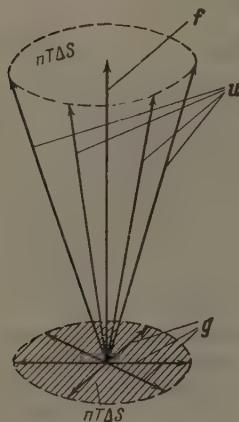


Рис. 3

пропорциональную изменению энтропии  $\Delta S$  при данном химическом процессе. Вектор свободной энергии будет оставаться перпендикулярным к площади этого круга и постоянно направленным, а любая составляющая конуса, имеющего своей вершиной точку соединения  $f$ -и  $g$ -векторов и основанием энтропийную площадь  $\pi T\Delta S$ , выразит вектор полной энергии  $u$  (см. рис. 3). Вектор  $g$  изобразится любым радиусом энтропийной площади  $\pi T\Delta S$ , вращающимся в любом направлении в пределах угла  $2\pi$ . Это значит, что вектор «пути»  $g$ , образующий тепловую, кинетическую составляющую процесса, будет вполне дезориентирован на энтропийной площади: конец этого вектора будет совершать броуновское движение в виде

большого числа  $Z$  элементарных векторных пробегов  $\delta g$  в пределах этой площади, а замыкающий вектор этих отдельных пробегов в конечном состоянии системы будет равен  $g$ . По уравнению броуновского движения

$$g^2 = T\Delta S = Z\delta g^2 = Z\delta(TS), \quad (25)$$

т. е. полное изменение связанной энергии от конечного к начальному состоянию системы равно алгебраической сумме\* элементарных энергий.

Таким образом, если предоставить осуществиться химическому процессу, например, с уменьшением полной энергии на  $\Delta U$ , с возрастанием энтропии на  $\Delta S$  и с уменьшением свободной энергии на  $\Delta F$ , то какие бы промежуточные стадии ни проходила система, концы векторов, замыкающих все элементарные  $\delta u$ -,  $\delta f$ - и  $\delta g$ -векторы, окажутся в конечном состоянии системы соответственно на расстоянии  $u$ ,  $f$  и  $g$  от исходной точки, причем вектор  $u$  выразится образующей конуса энергии (см. рис. 3),  $g$  — радиусом его основания и  $f$  — его высотой. Соотношение же между ними будет удовлетворять уравнению Гиббса — Гельмгольца. При уменьшении изменения энтропии  $\Delta S$  и соответственно «пути»  $g$ , т. е. при сужении основания конуса, вектор полной энергии  $u$  будет стремиться к вектору свободной энергии  $f$  и изменение полной энергии  $\Delta U$  — к изменению свободной энергии  $\Delta F$ , как это и следует из уравнений Гиббса — Гельмгольца.

При таком изображении ясно выступает особенность свободной энергии по сравнению с полной и связанной, а именно: только вектор свободной энергии сохраняет постоянное направление в избранном пространстве, в чем и выражается направленность всякого самопроизвольного процесса. Векторы

\* Алгебраической потому, что элементарный вектор  $\delta g$  может иметь действительное и мнимое значения.

полной энергии и энтропии не имеют постоянного направления и перемещаются:  $g$  — по площади энтропийного круга, а  $u$  — по поверхности конуса энергии.

Приведенная формула имеет преимущество перед определением  $\Delta F$  как «полезной» работы, так как не зависит от выбранного масштаба действительности: любая энергия  $E$ , выражаемая постоянно направленным вектором  $\text{grad } \Phi_E$ , есть свободная энергия, т.е. возможная работа\*.

Рассмотренный вид пространства, изображенный на рис. 2, обладает свойством потенциального поля, как и прежний, т.е. для него справедливо соотношение (6). Однако в этом пространстве изображающая точка движется не по координатной плоскости  $f - g$  (или  $j - k$ ), а по поверхности конуса энергии, которая, собственно, и обладает указанным свойством потенциального поля: какой бы путь ни описала изображающая точка по этой поверхности между началом и любой точкой энтропийной окружности (т.е. основания конуса), замыкающий вектор полной энергии изобразится вектором  $\Delta U^{1/2}$ , представляющим составляющую конуса. Пути изображающей точки, лежащие вне этой поверхности, термодинамически запрещены для данной реакции как не удовлетворяющие уравнению Гиббса — Гельмгольца и лежащие вне потенциального поля\*\*. Уменьшением энтропийного вектора  $g$  поверхность конуса будет уменьшаться и область возможного движения изображающей точки будет сокращаться. В пределе при  $\Delta S = 0$  эта область превратится в нуль, т.е. движение этой точки приобретает строго направленное движение вдоль вектора  $f$ .

Как видно, соотношение между изменением свободной и связанной энергиями есть частный случай проблемы упорядоченности и неупорядоченности, которая с созданием кибернетики приобрела общее значение в науке.

Поэтому закономерно распространить эти категории на энергию и, следовательно, на химическую термодинамику. На основе нашего анализа можно сказать, что свободная энергия это — п р и н ц и п и а л ь н о в е к т о р и з у е м а я часть энергии процесса, способная сообщить изображающей точке, т.е. какому-нибудь макроскопическому объекту, строго направленное перемещение против действия какого-либо поля; связанная энергия не сообщает этой точке никакого направленного смещения (по-

\* Векторное изображение термодинамических функций способно разъяснить важный вопрос, поставленный Бриджменом [1], об общем признаке, отличающем работу от теплоты. Работа — это вид энергии, характеризующийся в термодинамическом пространстве постоянно направленным вектором  $f$ , который, следовательно, можно сколько угодно удлинять за счет дальнейшего проведения процесса вместе с векторами  $u$  и  $g$ . Основное свойство работы — это способность сообщать объекту строго направленное перемещение против действующего на него поля. Постоянная, т.е. неограниченная во времени направленность вектора  $f$ , есть его основное свойство, так как направленность в течение небольшого отрезка времени всегда может возникнуть случайно и быть компенсирована последующим за этим обратным направлением вектора. Теплота в том же термодинамическом пространстве характеризуется беспорядочным вращением с вектором  $u$ . Если мы не находим в процессе ничего кроме вполне броуновизированного вектора  $u$ , то такой процесс не дает работы и, следовательно, не способен сообщить объекту направленного перемещения против действующих на него сил.

Работа как способ смещения изображающей точки (тела) в поле и как специальный вид энергии исчезает при тех же условиях, при которых исчезает вектор  $f$ , т.е. когда этот вектор дезориентируется каким-либо видом броуновского движения, либо вследствие малости системы (пример — беспорядочное поднятие и опускание броуновских частиц в поле тяжести), либо вследствие неорганизованного (необратимого) проведения процесса (см. об этом [2]).

\*\* Этот запрет относится к макроскопическим стадиям процесса, но не к молекулярным актам, не ограниченным 2-м началом. Поэтому детальная траектория движения вектора  $u$  будет проходить не точно по поверхности конуса энергии, заходя в макроскопически запрещенную область, в пределах, соизмеримых с  $u$ . Эта задача подобна той, которая решается в теории флуктуации, и здесь ее можно не касаться.



сколькx она остается на плоскости, для которой  $\Delta F = 0$ ); полная энергия сообщает этой точке частично направленное смещение, ограниченное определенной областью пространства действия.

Таким образом, разделение энергии на свободную и связанную соответствует ее разделению на векторную (упорядоченную) и броуновскую (неупорядоченную) формы. Это определение имеет важное значение, так как оно объединяет энергию с другими свойствами природы, вплоть до физиологической деятельности и мышления.

### Выводы

Рассмотрена проблема упорядоченности и неупорядоченности энергии в химической термодинамике и предложена векторная интерпретация термодинамических функций.

Московский государственный  
университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила  
7.IV.1960.

### ЛИТЕРАТУРА

1. R. Bridgman. „The Nature of Thermodynamics“, ch. I.
2. Н. И. Кобозев, Ж. физ. химии, 32, 2209, 1958.

---

### THE PROBLEM OF THE ORDERED AND NON-ORDERED FORMS OF ENERGY IN CHEMICAL THERMODYNAMICS

*N. I. Kobozev (Moscow)*

### S u m m a r y

The problem of ordered and non - ordered energy in chemical thermodynamics is discussed and a vectorial interpretation of thermodynamic functions has been proposed.

---



# ПРОБЛЕМА УПОРЯДОЧЕННОСТИ И НЕУПОРЯДОЧЕННОСТИ ЭНЕРГИИ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ

## II. РАВНОВЕСИЕ ВЕКТОРНО-БРОУНОВСКИХ ФОРМ ЭНЕРГИИ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКЕ

*Н. И. Кобозев*

Имеются два этапа векторизации энергии. П е р в ы й — это частичный перевод внутренней энергии процесса и поглощенного обратимого тепла  $\Delta S$  при помощи молекулярных механизмов в свободную энергию (микровекторизация) и в т о р о й — перевод выделившейся свободной энергии процесса во внешнюю работу при помощи различных двигателей и преобразователей (макровекторизации).

Химическая термодинамика имеет дело с микровекторизацией, техническая — с макровекторизацией.

Источником свободной энергии, т. е. максимальной работы химического процесса (см. выше), может являться либо внутренняя энергия молекул, либо энергия среды, либо то и другое вместе.

Начнем анализ с I класса реакций — с векторизации внутренней энергии превращающихся тел.

Выделяющаяся при макроскопическом процессе внутренняя энергия  $U$  складывается из весьма большого числа отдельных элементов.

При этом каждому процессу свойственна определенная вероятность  $\eta$  того, что выделившейся элемент внутренней энергии перейдет в упорядоченную форму — в свободную энергию, увеличив вектор  $f$  и соответственно вероятность  $(1-\eta)$  того, что он перейдет в неупорядоченную форму — в связанную энергию или обратимое тепло, с увеличением энтропийной поверхности  $\pi T \Delta S$ .

Направление замыкающего вектора полной энергии  $U$  определится отношением

$$\cos \alpha = (1 - \eta)^{1/2}; \quad \cos \beta = \eta^{1/2} \quad (1)$$

м. рис. 2 в [2]).

Отношение скалярных величин  $g$  и  $f$  выразится так:

$$\frac{g}{f} = \left( \frac{1 - \eta}{\eta} \right)^{1/2} \quad (2)$$

Соответственно сказанному можно написать:

$$\left. \begin{aligned} \text{быль свободной энергии системы } \Delta F &= \eta \Delta U, \\ \text{быль связанной энергии системы } T \Delta S &= (1 - \eta) \Delta U. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Следовательно,

$$\frac{T \Delta S}{\Delta F} = \frac{1 - \eta}{\eta} \quad (4)$$

В нашей предыдущей работе [1] на основе рассмотрения кругового процесса со степенью обратимости  $\eta$  было получено аналогичное выражение:

$$\frac{Q_{\text{связ}}}{F_{\text{своб}}} = \frac{1 - \eta}{\eta} \quad (5)$$

здесь  $\eta$  — степень обратимости процесса при переводе свободной энергии реакции  $\Delta F$  в работу  $A$ , равная

$$\eta = \frac{A}{\Delta F}. \quad (6)$$

Из сопоставления (4) и (5) следует, что степень векторизации энергии является в то же время степенью обратимости процесса. Для макропроцессов, протекающих в макромеханизмах, совпадение этих понятий очевидно, так как процесс, проведенный вполне упорядоченно, тем самым проведен обратимо — с полным превращением свободной энергии в работу. Но то же самое справедливо и для микропроцессов и квантовых макромеханизмов (молекул), если их рассматривать как преобразователи внутренней энергии молекул  $\Delta U$ , или энергии среды  $T\Delta S$ , в свободную энергию процесса. Тогда степень обратимости микропроцесса будет совпадать со степенью векторизации энергии и выразится так

$$\eta = \frac{\Delta F}{\Delta U} \quad (7)$$

или

$$\eta = \frac{\Delta F}{T\Delta S}. \quad (8)$$

Отношения (4) и (5) выражают существование равновесия между упорядоченными (векторизованными  $F$ ,  $\Delta F$ ) и неупорядоченными (броуновскими  $Q$ ,  $T\Delta S$ ) формами энергии при химических процессах.

Это может быть уяснено из приведенных векторных диаграмм. Направление единичного вектора полной энергии  $g$  (уравнение (18) в [2]) и самого вектора  $u$  определяется углом  $\alpha$  между этим вектором и ортом  $k$  (см. рис. 2 в [2]). Этот угол задается уравнением (1), т. е. степенью векторизации  $\eta$  выделяемой внутренней энергии, совместимой с уравнением (4) (которое представляет лишь иное написание уравнения Гиббса — Гельмгольца). Если элементы выделяющейся внутренней энергии будут с равной вероятностью распределяться между свободной и связанной энергиями, то степень векторизации  $\eta$  будет равна 0,5, а углы вектора  $u$  с ортами  $j$  и  $k$  составят  $45^\circ$ . Это симметричное положение  $u$ -вектора относительно векторов  $f$  и  $g$ , при  $\eta = 0,5$ , будет наиболее вероятно отвечать его равновесно-устойчивому состоянию. Для другой степени векторизации (например,  $\eta = 0,75$ ) равновесно-устойчивым будет положение вектора  $u$ , отвечающее углу  $\alpha = 60^\circ$ , и т. д. Равновесная устойчивость вектора  $u$  имеет статистический характер, так как для него точно задана только скалярная величина (первым началом); ориентация же вектора  $g$ , а вместе с ним и  $u$  относительно  $j$  и  $k$  определяется вторым началом только в виде статистически наиболее вероятного распределения элементов внутренней энергии между  $\Delta F$  и  $T\Delta S$ .

Равновероятное распределение элементарных векторов  $\delta u$  между  $f$  и  $g$  (чему отвечает  $\alpha = \beta = 45^\circ$  и  $\eta = 0,5$ ) означает, что работа поворота элементарного вектора от орта  $k$  орту на  $90^\circ$  равна нулю (так же как равна нулю работа поворота бросаемой монеты «орлом» или «решеткой» вверх)\*. Однако опыт показывает, что в общем случае  $\eta \neq 0,5$  и колеблется от сотых долей почти до единицы (см. следующее сообщение), соответственно чему  $\angle \alpha \neq \angle \beta$ . Следовательно, должен существовать потенциал,

\* Но сдвиг макроскопического вектора  $u$  из его равновесного положения в любых случаях требует затраты работы, т. е. это эквивалентно смещению равновесия рассматриваемого химического процесса.

тклоняющий вектор  $\mathbf{i}$  от равновероятного симметричного положения относительно  $\mathbf{j}$  и  $\mathbf{k}$  (п от  $\eta = 0,5$ ).

Это означает, что работа поворота элементарного вектора  $\delta \mathbf{i}$  от одного орта к другому в общем случае не равна нулю. Тогда статистическое распределение множества элементов выделяющейся внутренней энергии между свободной (упорядоченной) и связанной (неупорядоченной) формой можно написать в виде следующего равновесия:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{упорядоченная (векторная)} \\ \text{форма энергии } \Delta F \end{array} \right\} \rightleftharpoons \left\{ \begin{array}{l} \text{неупорядоченная (броуновская)} \\ \text{форма энергии } T \Delta S \pm \varepsilon \end{array} \right\} \pm \varepsilon \quad (9)$$

Здесь  $\pm \varepsilon$  — энергия перехода одного элемента энергии (в формулах и расчетах мы будем брать авогадрово число таких элементов) из упорядоченной формы (вектор  $\mathbf{i}$ ) в неупорядоченную (вектор  $\mathbf{g}$ ). Знак плюс перед  $\varepsilon$  отвечает затрате энергии на поворот элементарного вектора  $\delta \mathbf{i}$  от орта  $\mathbf{k}$  к орту  $\mathbf{j}$ , т. е. на векторизацию энергии; знак минус — затрате энергии на обратный поворот, т. е. на броунизацию энергии. Применение к рассматриваемому случаю изотермы равновесия, которая представит здесь особый случай закона распределения Больцмана — Гиббса, дает:

$$\frac{T \Delta S}{\Delta F} = \frac{1 - \eta}{\eta} = \frac{p_S}{p_F} e^{\pm \varepsilon / RT} = \gamma e^{\pm \varepsilon / RT} \quad (10)$$

где  $p_S$  и  $p_F$  — априорные вероятности броуновского и векторного состояния выделившегося элемента энергии,  $\gamma$  — отношение этих вероятностей.

Величина  $\varepsilon$  не выражает какую-либо дополнительную затрату или выигрыш энергии при установлении данного распределения выделившейся внутренней энергии между упорядоченной  $\Delta F$  и неупорядоченной  $T \Delta S$  формой: равновесие устанавливается самопроизвольно, с падением свободной энергии, и поэтому не нуждается в затрате работы.  $\varepsilon$  — это только регулирующий потенциал, который не входит в конечный энергетический итог процесса. Его можно уподобить потенциалуетки в триоде, регулирующему ток в лампе практически без затраты на это мощности. Такой управляющий потенциал — его можно было бы назвать киббернетическим потенциалом — заложен в самой физико-химической системе, поэтому на его создание не требуется затраты специальной работы. Но, затратив работу, можно, конечно, изменить величину этого потенциала. Классический опыт с бросанием монеты или игральной кости характеризуется  $\varepsilon = 0$  и  $\eta = 1/2$ , так как в случае идеально сделанной монеты или кости работа поворота их с одной стороны на другую равна нулю (поскольку здесь потенциальная энергия этих предметов в поле тяжести остается без изменения). Сложное реальное тело вследствие асимметрии и неоднородности не обладает этим свойством и для него  $\varepsilon \neq 0$  и  $\eta \neq 1/2$ . Ясно, например, что монета, имеющая форму не тонкого цилиндра, а усеченного конуса, будет чаще падать на землю своим широким основанием. Величина  $\varepsilon$  не стоит ни в какой связи с абсолютным количеством «орлов» или «решеток», так как с числом преобладаний «орлов» «над «решетками», которые можно получить сколь угодно много, бросая достаточное число раз данную монету  $\varepsilon$  определяет только вероятность  $\eta$ , которая сохраняет свой смысл, если даже  $\varepsilon$  было произведено ни одной пробы. Точно так же обстоит дело с распределением элементарного вектора  $\delta \mathbf{i}$  между ортами  $\mathbf{j}$  и  $\mathbf{k}$ .

Поэтому, когда в дальнейшем будет говориться о затрате энергии на векторизацию или броунизацию энергии, то под этим будет пониматься работа (энергия), требующаяся для поворота элементарного вектора  $\delta \mathbf{i}$  от орта к орту, но отнюдь не добавка энергии к самому процессу.

Определим теперь знак величины  $\varepsilon^*$ , характеризующей равновесие векторных и броуновских форм энергии при химических процессах класса. Из комбинации уравнения (10) и уравнения Гиббса — Гельмгольца получим

$$\Delta F = \frac{\Delta U}{1 + \gamma e^{\pm \varepsilon / RT}}.$$

\* Энергия векторизации-броунизации будет даваться в термохимической системе знаком, т. е.  $+\varepsilon$  будет отвечать выигрышу, а  $-\varepsilon$  — затрате энергии.

При абсолютном нуле  $\Delta F_0 = \Delta U_0$ , что возможно только при условии если в равновесии (9)

$$\varepsilon < 0. \quad (11)$$

Следовательно,

$$\frac{T\Delta S}{\Delta F} = \gamma e^{-\varepsilon/RT} = \frac{1-\eta}{\eta}, \quad \eta = \frac{1}{1 + \gamma e^{-\varepsilon/RT}}, \quad (12)$$

$$\Delta F = \frac{\Delta U}{1 + \gamma e^{-\varepsilon/RT}}. \quad (13)$$

Соотношение  $\varepsilon < 0$  соответствует тому, что в химических процессах I класса, когда свободная энергия черпается из внутренней энергии молекул, броунизация элемента энергии требует затраты энергии

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{векторная форма} \\ \text{энергии } (\Delta F) \end{array} \right\} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{броуновская форма} \\ \text{энергии } (T\Delta S) \end{array} \right\} - \varepsilon. \quad (14)$$

Это означает, что внутренняя энергия молекул сама по себе имеет упорядоченную форму и только тепловое движение частично разрушает ее и переводит в неупорядоченное состояние. Этот вывод вполне соответствует тому общему результату, что внутренняя энергия атомно-молекулярных систем подчиняется определенным квантовым условиям, т. е. в отсутствие теплового возмущения имеет строго упорядоченный характер. Величина  $\varepsilon$  в равновесии (14) выражает затрату энергии (в указанном выше смысле) на расстройство или хаотизацию этих уровней в той степени, которой соответствует выделению  $(1-\eta)$ -й части внутренней энергии  $\Delta U$  в неупорядоченной форме  $T\Delta S$ . Это позволяет определить величину  $\varepsilon$  как энергетический барьер, защищающий квантовые уровни атомно-молекулярных систем от теплового возмущения и перехода к чисто термическому распределению. Но величина  $\varepsilon$  не зависит от способа проведения химического процесса (например, от катализатора), и в этом смысле является характеристической термодинамической константой процесса наряду с величиной  $\eta$ . Численное значение этой величины зависит от стандартных условий при которых берутся  $\Delta F$  и  $\Delta S$  (т. е., собственно, от давления, поскольку температура является здесь переменной величиной).

С тем же основанием можно говорить о броунизации не выделяющейся энергии  $\Delta U$ , а ее абсолютных запасов, т. е. уровней в исходных и конечных состояниях — молекулах А и В. Если внутренняя энергия этих молекул  $U_A$  и  $U_B$ , то

$$F_A = \frac{U_A}{1 + \gamma_A e^{-\varepsilon_A/RT}} = U_A \eta_A \quad (\text{аналогично для } F_B), \quad (14a)$$

$$S_A = \frac{F_A \gamma_A}{T} e^{-\varepsilon_A/RT} = \frac{1}{T} \frac{\gamma_A U_A}{\gamma_A + e^{\varepsilon_A/RT}} \quad (\text{аналогично для } F_B). \quad (14b)$$

Отсюда можно найти изменения  $F$  и  $S$  при реакции, например,

$$\Delta F = \frac{U_B}{1 + \gamma_B e^{-\varepsilon_B/RT}} - \frac{U_A}{1 + \gamma_A e^{-\varepsilon_A/RT}} = U_B \eta_B - U_A \eta_A. \quad (15)$$

При  $\varepsilon_A = \varepsilon_B$  и  $\gamma_A = \gamma_B$  это уравнение переходит в уравнение (13). Следуя прежнему рассуждению, можно доказать, что и для отдельных уровней  $F$  и  $S$  величина энергии  $\varepsilon$  отрицательна. По уравнению Гиббса — Гельмгольца при  $T = 0$   $\Delta U_0 = \Delta F_0$ .



С другой стороны,

$$\Delta F_0 = \frac{U_{0B}}{1 + \gamma_A e^{\pm \epsilon/0}} - \frac{U_{0A}}{1 + \gamma_B e^{\pm \epsilon/0}}. \quad (16)$$

Как видно, только если  $\epsilon_{A,B} < 0$  при абсолютном нуле соблюдается требуемое равенство полной и свободной энергии химического процесса. При  $\epsilon_{A,B} > 0$  раскрытие неопределенности дает:

$$\Delta F_0 = \frac{U_{0B}}{\infty} - \frac{U_{0A}}{\infty} = 0.$$

Вывод теоремы Нернста—Планка из равновесия векторно-броуновских форм энергии. Из полученных соотношений естественно вытекает теорема Нернста—Планка о стремлении изменения энтропии  $\Delta S$  и самой энтропии  $S$  к нулю при стремлении температуры к абсолютному нулю (при  $\epsilon < 0$ ). Имеем

$$\Delta S = \left[ \frac{\Delta U}{T} \frac{\gamma}{\gamma + e^{\epsilon/RT}} \right]_{T \rightarrow 0} \rightarrow 0, \quad (17)$$

т. е. при абсолютном нуле химические процессы (в конденсированных фазах)\* идут без изменения энтропии (Нернст).

Путем дифференцирования  $\Delta U$  в уравнении (13) по  $T$ , получим

$$\frac{d\Delta U}{dT} = \frac{d\Delta F}{dT} (1 + \gamma e^{-\epsilon/RT}) + \Delta F \gamma \frac{\epsilon}{RT^2} e^{-\epsilon/RT}; \quad (18)$$

при стремлении  $T$  к абсолютному нулю имеем:

$$\lim \left( \frac{d\Delta U}{dT} \right)_{T \rightarrow 0} = \lim \left( \frac{d\Delta F}{dT} \right)_{T \rightarrow 0}. \quad (19)$$

Раскрытие неопределенности уравнения

$$\frac{d\Delta F}{dT} = \frac{\Delta F - \Delta U}{T}$$

при  $T$ , стремящемся к нулю, учитывая уравнение (13), дает:

$$\lim \left( \frac{d\Delta U}{dT} \right)_{T \rightarrow 0} = \lim \left( \frac{d\Delta F}{dT} \right)_{T \rightarrow 0} = 0. \quad (20)$$

Отсюда получается вторая формулировка теоремы Нернста: кривые  $\Delta U$  и  $\Delta F$  не пересекаются при абсолютном нуле, касаются вблизи абсолютного нуля, причем касательная параллельна оси температур. Порядок касания этих функций вблизи нуля довольно высок, как видно из рисунка.

Применяя аналогичные рассуждения к абсолютной величине энтропии, получим

$$S = \left( \frac{U}{T} \frac{\gamma}{1 + \gamma e^{-\epsilon/RT}} \right)_{T \rightarrow 0}^{\rightarrow 0}, \quad (21)$$

т. е. при абсолютном нуле энтропия системы равна нулю (Планк).

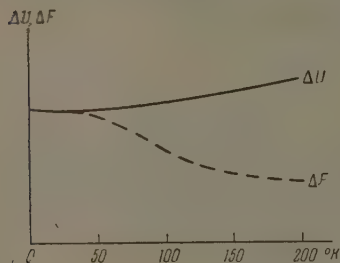
Принцип недостижимости абсолютного нуля также вытекает из уравнений (4), (12), (13), так как достижение  $T = 0$  эквивалентно  $\eta = 1$ , т. е.

\* Это условие отражается в уравнении (17) величиной  $\gamma$ : большое значение  $\gamma$ , т. е. большая априорная вероятность неупорядоченной формы энергии и, следовательно, неупорядоченность А- и В-состояний (не нернстовский характер этих тел) будет сильно тормозить стремление  $\Delta S$  к нулю при  $T \rightarrow 0$ , т. е. сокращать температурную область применимости теоремы Нернста.



полному смещению равновесия в одну сторону — в сторону упорядоченного состояния, что принципиально невозможно.

Таким образом, существование равновесия между свободной (упорядоченной) и связанной (неупорядоченной) формами внутренней энергии химических систем стоит в соответствии с их квантовой структурой и объясняет их термодинамические особенности вблизи абсолютного нуля.



Тепловой закон Нернста, как известно, не может быть выведен из первого и второго начала и является самостоятельной теоремой термодинамики. Аналогично этому соотношение между свободной энергией и связанной, данное в виде уравнений (12) — (13), представляет новое термодинамическое положение. Существенное отличие от теоремы Нернста заключается в том, что наш постулат вводит представление о рав-

новесии упорядоченных и неупорядоченных форм энергии, которое не ограничивается областью низких температур и конденсированными фазами. Поэтому следствия из (12) и (13) могут рассматриваться как вывод теоремы Нернста из более общего положения.

### Выводы

На основе векторной интерпретации термодинамических функций [2] получены новые соотношения между термодинамическими функциями:

$$\frac{T\Delta S}{\Delta F} = \gamma e^{-\epsilon/RT}; \quad \Delta F = \frac{\Delta U}{1 + \gamma e^{-\epsilon/RT}}; \quad \Delta S = \frac{\Delta U}{T} \frac{\gamma}{\gamma + e^{\epsilon/RT}},$$

где  $\epsilon$  — затрата энергии на тепловое возмущение квантово-упорядоченной формы внутренней энергии для реакций типа  $\Delta U < 0$ ,  $\Delta S < 0$ ;  $\Delta F < 0$ . Из полученных соотношений дедуктивно выводится теорема Нернста — Планка. В следующей статье дается применение новых соотношений к различным классам реакций.

Московский гос. университет  
им. М. В. Ломоносова  
Химический факультет

Поступила  
7. IV. 1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Кобозев, Ж. физ. химии, 32, 2208, 1958.
2. Н. И. Кобозев, Ж. физ. химии, 35 1961.

## THE PROBLEM OF THE ORDERED AND NON-ORDERED FORMS OF ENERGY IN CHEMICAL THERMODYNAMICS

II. BROWNIAN — VECTORIAL ENERGY EQUILIBRIUM IN CHEMICAL THERMODYNAMICS

N. I. Kobozev (Moscow)

### Summary

Based on the vectorial interpretation of thermodynamic functions [2] new relations have been derived between thermodynamic functions:

$$\frac{T\Delta S}{\Delta F} = \gamma e^{-\epsilon/RT}; \quad \Delta F = \frac{\Delta U}{1 + \gamma e^{-\epsilon/RT}}; \quad \Delta S = \frac{\Delta U}{T} \frac{\gamma}{\gamma + e^{\epsilon/RT}},$$

where is the expenditure of energy on the thermal perturbation of the quantum-ordered form of internal energy for reactions of the type:  $\Delta U < 0$ ;  $\Delta S < 0$ ,  $\Delta F < 0$ . The Nernst — Planck theorem is deduced from these correlations. The following report will give the application of the new correlations to various classes of reactions.

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРЯДКА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ  
ПО МЕЖДУАТОМНЫМ РАССТОЯНИЯМ

## II. СВЯЗИ C—N И C—O

## А. И. Финкельштейн

В работе [1] было показано, что определение порядка связей C—C по межуатомным расстояниям следует проводить по корреляционным кривым, учитывающим изменение длин связей в зависимости от валентного (гибридного) состояния атомов. Однако обычно [2] используют кривую, построенную по данным для этана ( $n = 1$ ), этилена ( $n = 2$ ) и ацетилена ( $n = 3$ ) (рис. 1). Такая кривая всегда завышает порядок связей, что приводит к тому, что сумма порядков связей у атома углерода оказывается больше 4.

Рассмотрим зависимость межународного расстояния  $r$  от порядка  $n$  связей C—O и C—N\*.

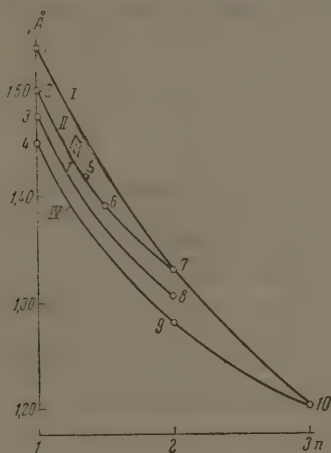


Рис. 1

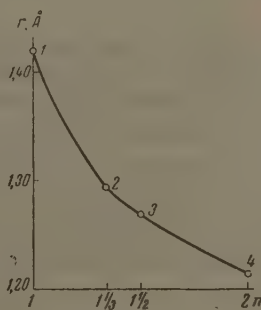


Рис. 2

Рис. 1. Корреляционные кривые для связей C—C: I — гетерогибридная кривая; II, III, IV — изогибридные кривые для связей  $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ ,  $C_{sp^2}-C_{sp}$  и  $C_{sp}-C_{sp}$  соответственно; 1, 5, 6, 7, 8, 9, 10 — длины связей в этане, графите, бензоле, этилене, аллене, бутатриене (средняя связь) и ацетилена; 2, 3, 4 — вычисленные длины одинарных связей  $C_{sp^2}-C_{sp^2}$ ,  $C_{sp^2}-C_{sp}$  и  $C_{sp}-C_{sp}$ .

Рис. 2. Корреляционная кривая для связи  $C_{sp^2}-O_p$ : 1 — вычисленная длина одинарной связи  $C_{sp^2}-O_p$ ; 2, 3, 4 — длина связей C—O в карбонат-ионе, в ионах карбоновых кислот и в карбонильных соединениях.

При сопряжении связи  $>C=O$  происходит переход этой связи в  $>C-O^-$ , встречающейся в алколюлятах щелочных металлов. Длина этой связи не измерена. Оценка по другим данным дает для этой связи  $r = 1,42\text{Å}$ . Используя данные для карбонат-иона ( $n = 1\frac{1}{3}$ ,  $r = 1,294 \pm 0,005\text{Å}$  [3]), для иона  $COO^-$  ( $n = 1\frac{1}{2}$ , среднее значение  $r = 1,27 \pm 0,02\text{Å}$  [4, 5, 6]) и для C=O-связи ( $n = 2$ ,  $r = 1,215 \pm 0,01\text{Å}$  [7, 8]), получаем кривую рис. 2.

\* Здесь приводятся только результаты рассмотрения и обширного экспериментального материала. Подробное обоснование сделанных выводов будет дано в другом месте.

Кумулированные связи  $C=O$  не укладываются в общую закономерность, так как наряду с уменьшением длины этой связи вследствие изменения гибридного состояния атома углерода происходит также уменьшение длины связи за счет уменьшения ионности связи. Так, в углекислом газе длина связи  $C=O$  1,163 Å уменьшена только за счет изменения ионности не менее чем на 0,022 Å.

Для связи  $C=N$  построение корреляционных кривых затруднено недостаточностью экспериментального материала. Однако рассмотрение имеющихся данных показало: 1) длина одинарной связи  $C_{sp^2}-N$  не зависит от валентного состояния атома азота

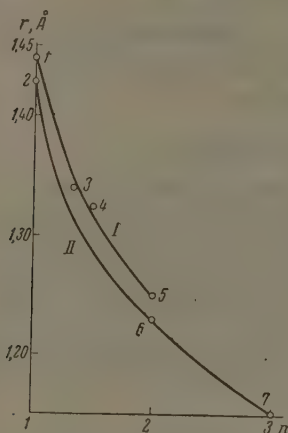


Рис. 3. Корреляционные кривые для связей  $C_{sp^2}-N$  и  $C_{sp}-N$ : 1, 2 — вычисленные длины одинарных связей  $C_{sp^2}-N$  и  $C_{sp}-N$ ; 3, 4, 7 — длины связей  $C-N$  в ионе гуанидония, s-триазина и синильной кислоте; 5, 6 — вычисленные длины двойных связей  $C_{sp^2}=N$  и  $C_{sp}=N$

и равна 1,45 Å, то же для связи  $C_{sp}-N$ , где  $r = 1,43$  Å; 2) оценка длин двойных связей дает для  $C_{sp^2}=N$ :  $r = 1,25 \pm 0,03$  Å, для  $C_{sp}=N$ :  $r = 1,23 \pm 0,03$  Å.

Используя данные для гуанидин-иона ( $n = 1\frac{1}{3}$ , среднее значение  $r = 1,347 \pm 0,01$  Å [9, 10, 11]) и S-триазина ( $n = 1\frac{1}{2}$ , среднее значение  $r = 1,325 \pm 0,06$  Å [12, 13]), можно построить корреляционную кривую для связей  $C_{sp^2}-N$  и  $C_{sp}-N$  (рис. 3). В последнем случае также используем данные для синильной кислоты ( $n = 3$ ,  $r = 1,150$  Å).

Полученные корреляционные кривые были использованы для определения порядков связей в 23 соединениях с дробными порядками связей. Во всех случаях оказалось, что сумма порядков связей для атома углерода равна четырем или меньше, если углерод несет частичный заряд или находится в частично радикальном состоянии.

Это обстоятельство позволяет практически использовать знание величины порядка связи для проверки правильности межуатомных расстояний.

Так, например, для формамида имеются данные работы [12]:  $r_{C=O} = 1,247 \pm 0,007$  Å и  $r_{C-N} = 1,343 \pm 0,007$  Å, приводящие к сумме порядков связей углерода 4,04, и данные работы [13]:  $r_{C=O} = 1,255 \pm 0,005$  Å и  $r_{C-N} = 1,300 \pm 0,005$  Å, приводящие к сумме порядков связей углерода 4,21. Ясно, что в последнем случае определение межуатомных расстояний проведено неточно.

## Выводы

Приведены корреляционные кривые для определения порядков связей  $C-O$ ,  $C-N$  по межуатомным расстояниям с учетом изменения гибридного состояния атома углерода. Дана оценка длин связей: одинарных:  $C_{sp^2}-O_p$  (1,42 Å),  $C_{sp^2}-N$  (1,45 Å),  $C_{sp}-N$  (1,43 Å), двойных:  $C_{sp^2}=N$  (1,25 Å) и  $C_{sp}=N$  (1,23 Å).

Показано, что корреляционная кривая, не учитывающая изменение гибридизации электронов атома углерода, всегда дает завышенную величину порядка связи.

Проведено определение порядков связей большого числа соединений, содержащих связи  $C-O$ ,  $C=O$  и  $C-N$ . Установлено, что сумма порядков связей атомов углерода, не несущих зарядов или находящихся в частично радикальном состоянии, равна четырем.

Показана возможность использования этого факта при определениях межуатомных расстояний.

# ЛИТЕРАТУРА

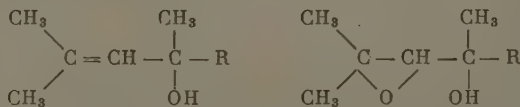
1. А. И. Финкельштейн, Ж. физ. химии, **32**, 1817, 1958.
2. C. A. Coulson, Valence, Oxford Univ. Press, L., 1952.
3. R. L. Sase, R. Vidale, J. Donohue, Acta crystallogr., **10**, 567, 1957.
4. W. H. Zachariasen, J. Amer. Chem. Soc., **62**, 1011, 1940.
5. R. E. Marsch, Acta crystallogr., **11**, 654, 1958.
6. A. J. J. Sprenkels, Proc. Koninkl. nederl. acad. wet., B59, 211, 1956 (цит. по РЖХим., 3570, 1956).
7. G. Erlandsson, J. Chem. Phys., **25**, 576, 1956.
8. R. W. Kibb, Lin Chum-Chia, E. B. Wilson, J. Chem. Phys., **26**, 1695, 1957.
9. C. L. Angell and oth., Trans. Faraday Soc., **53**, 589, 1957.
10. Д. Уэланд, Теория резонанса, Изд. иностр. лит., М., 1948.
11. E. W. Hughes, W. N. Lipscomb, J. Amer. Chem. Soc., **68**, 1970, 1946.
12. R. J. Kurland, E. B. Wilson, jr., J. Chem. Phys., **27**, 585.
13. L. Laddell, B. Post, Acta crystallogr., **7**, 559, 1954.

# ИЗУЧЕНИЕ ХАРАКТЕРА ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ $\alpha$ , $\beta$ -СПИРТООКИСЕЙ И НЕКОТОРЫХ НЕНАСЫЩЕННЫХ ТРЕТИЧНЫХ СПИРТОВ

И. Ф. Гуринович и В. И. Пансевич-Коляда

Спиртоокиси с окисным кольцом в  $\alpha$ ,  $\beta$ -положении к спиртовой группе являются весьма своеобразными соединениями. До последнего времени они исследовались в основном химическими методами [1,2]. Спектроскопические методы для изучения этих веществ применялись недостаточно [3]. Вместе с тем, именно они могут дать ряд интересных сведений о структуре этого класса соединений и, в особенности, о характере внутри- и межмолекулярных взаимодействий.

Целью настоящей работы является изучение характера водородной связи на ряде  $\alpha$ ,  $\beta$ -спиртоокисей и ненасыщенных третичных спиртов — исходных веществ при получении спиртоокисей. Было исследовано три спирта: 2,4-диметилпентен-2-ол-4 (I), 2,4,7-триметилпентен-2-ол-4 (II), 2-метил-4-бензилпентен-2-ол-4 (III) и четыре спиртоокиси: 2,4-диметилокси-2,3-гептанол-4 (I), 2,4,7-триметилокси-2,3-октанол-4 (II), 2-метил-4-бензилокси-2,3-пентанол-4 (III) и 2,4-диметилокси-2,3-деканол-4 (IV) следующего строения:

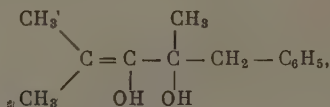


(спирты (I) — (III))

(спиртоокиси (I) — (IV))

(I)  $\text{R} = n\text{-C}_3\text{H}_7$ , (II)  $\text{R} = \text{iso-C}_5\text{H}_{11}$ , (III)  $\text{R} = \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5$ ,  
(IV)  $\text{R} = n\text{-C}_6\text{H}_{13}$

Изучен также 2-метил-4-бензилпентен-2-диол-3,4



изомер  $\alpha$ ,  $\beta$ -спиртоокиси (III), образующийся при ее нагревании в кислой среде или с безводным хлористым цинком.

## Экспериментальная часть

Измерения проводились на инфракрасном двухлучевом спектрометре UR-10. Жидкие спирты (I) — (III) и спиртоокиси (I), (II), (IV) изучались как без растворителя, так и в растворах  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CS}_2$ . Спиртоокиси (III) и ее изомер эндиол исследованы в кристаллическом состоянии (запрессованные в  $\text{KBr}$ ) и в растворах  $\text{CCl}_4$  и бензола соответственно.

В спектрах исследованных спиртов в области  $3300\text{--}3600\text{ см}^{-1}$  наблюдается интенсивная полоса, обусловленная валентным колебанием гидроксила (рис. 1). Большая полуширина этой полосы ( $\Delta\nu \sim 250\text{ см}^{-1}$ ) и значительное смещение ее максимума по отношению к положению полосы свободных гидроксильных групп свидетельствуют о наличии межмолекулярного взаимодействия. На фоне широкой полосы отчетливо проявляется структура, связанная с наличием свободных гидроксильных групп уже при комнатной температуре. Изменение радикала при переходе от спирта (I) к (II) и (III) сопровождается ростом интенсивности полосы свободной группы  $\text{OH}$  по отношению к полосе связанного гидроксила. Очевидно, радикалы молекул спиртов в некоторой степени экранируют группу  $\text{OH}$  и тем самым препятствуют образованию водородной связи. Это согласуется с опытами ряда авторов для других спиртов [4,5,6].<sup>4</sup> Растворе



ние изучаемых спиртов в четыреххлористом углероде приводит к сильному уменьшению интенсивности полосы связанных ОН-групп и сдвигу ее в сторону больших частот (рис. 2)\*. Наряду с этим появляется очень интенсивная узкая полоса  $3615\text{ см}^{-1}$  ( $\Delta\nu \sim 20\text{ см}^{-1}$ ) для спиртов (I) и (II) и две полосы:  $3590\text{ см}^{-1}$  и  $3610\text{ см}^{-1}$  — для спирта (III), обусловленные колебанием свободного гидроксила. Наличие двух полос в последнем случае, возможно, свидетельствует о том, что спирт (III) находится в виде двух стереоизомеров. Полоса связанного гидроксила для спирта (III) в растворе (рис. 2, в) смещается примерно на  $30\text{ см}^{-1}$  в сторону высоких частот, а для спирта (I) (рис. 2, а) — раздваивается. Разбавление раствора сопровождается более четким раздвоением ее на две полосы, причем наблюдается перераспределение интенсивностей этих полос: высокочастотная становится более интенсивной, чем вторая полоса, которая постепенно уменьшается, а затем исчезает полностью. При очень малых концентрациях ( $0,005\text{ г/см}^3$ ) наблюдается только узкая интенсивная полоса свободных гидроксильных групп.

Положение и большая полуширина полосы ассоциированных молекул в жидких спиртах свидетельствуют о том, что гидроксил спиртов связан межмолекулярной водородной связью преимущественно полимерного типа  $\text{OH}\dots\text{OH}\dots\text{OH}\dots\text{OH}\dots$  [7, 8]. В растворе могут существовать самые разнообразные степени ассоциации вплоть до димеров типа  $\text{OH}\dots\text{O}$ . В разбавленных растворах число димеров преобладает. Известно, что образование водородной связи полимерного типа происходит не только при определенном расстоянии между молекулами, но и при определенной ориентации их друг относительно друга [9]. Очевидно, в данном случае уже при небольшом разбавлении нарушается ориентировка, необходимая для образования водородной связи типа  $\text{OH}\dots\text{OH}\dots\text{OH}\dots$ , и осуществляется главным образом водородная связь типа  $\text{OH}\dots\text{O}$ . При дальнейшем разбавлении раствора и эта связь, в спектре проявляется лишь узкая полоса свободных гидроксильных групп.

Аналогичная картина наблюдается при исследовании спиртоокисей (I), (II), (IV) без растворителя. Для них проявляется очень интенсивная широкая полоса  $3485\text{ см}^{-1}$  группы ОН, связанной водородной связью (рис. 3). Она несколько уже аналогичной полосы спиртов ( $\Delta\nu \sim 150\text{ см}^{-1}$ ). Структура полосы со стороны высоких частот выражена менее резко, чем в случае спиртов. Это связано, вероятно, с меньшим числом свободных гидроксильных групп, а также с меньшим смещением полосы связанных гидроксильных групп относительно к полосе свободных ОН. Для выяснения характера ассоциации были исследованы растворы спиртоокисей в нейтральных растворителях  $\text{CCl}_4$  и  $\text{CS}_2$ , а также одна из спиртоокисей при различных температурах. При большой концентрации спиртоокисей в  $\text{CCl}_4$  наблюдается одновременно как полоса связанных, так и свободных гидроксильных групп, причем вторая много интенсивнее первой. Уменьшение концентрации ведет к исчезновению полосы связанного ОН. В спектре имеется только сравнительно широкая ( $\Delta\nu \sim 40\text{ см}^{-1}$ ) полоса свободного гидроксила  $3565\text{ см}^{-1}$ . Большая полуширина этой полосы, вероятно, свидетельствует о значительном взаимодействии между молекулами спиртоокисей и четыреххлористого углерода. Смещение полосы свободных гидроксильных групп по сравнению со спиртами следует отнести к изменению структуры молекулы. Аналогичная картина наблюдается при исследовании спиртоокисей в сероуглероде. Влияние температуры на полосу связанных гидроксильных групп было изучено на примере спиртоокиси (II) (рис. 4).

Аналогично действию неполярного растворителя, повышение температуры должно вести к ослаблению взаимодействия между молекулами вещества и, следовательно, к разрыву межмолекулярной водородной связи. В спектре исследуемой спиртоокиси при комнатной температуре наблюдается широкая интенсивная полоса  $3485\text{ см}^{-1}$  со слабо выраженной структурой при  $3550\text{ см}^{-1}$ . При более высоких температурах интенсивность полосы уменьшается, а структура становится более выраженной. Повышение температуры на  $50^\circ$  сопровождается заметным уменьшением интенсивности полосы ассоциированных молекул и сдвигом ее максимума в сторону высоких частот. Оба эти факта говорят о том, что при повышении температуры происходит значительное уменьшение доли ассоциированных молекул, доля свободных гидроксильных групп увеличивается. Уменьшается также степень ассоциации. Небольшой интервал изменения температур не позволил разделить полосы ассоциированных и свободных молекул.

Таким образом, исследование влияния нейтральных растворителей и температуры на  $\alpha$ ,  $\beta$ -спиртоокиси показало, что гидроксил спиртоокисей связан межмолекулярной водородной связью. В данном случае структура полосы связанного гидроксила в растворах, в отличие от спиртов, не наблюдалась.

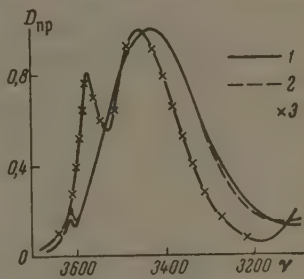


Рис. 1. Спектры поглощения жидких спиртов: 1 — спирт (I), 2 — спирт (II), 3 — спирт (III)

\* Для построения кривых рис. 2—4 оптическая плотность  $D$  в максимуме полосы поглощения СН-групп принята за 1.

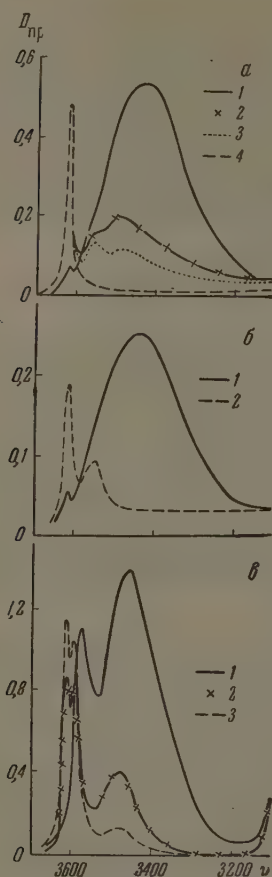


Рис. 2

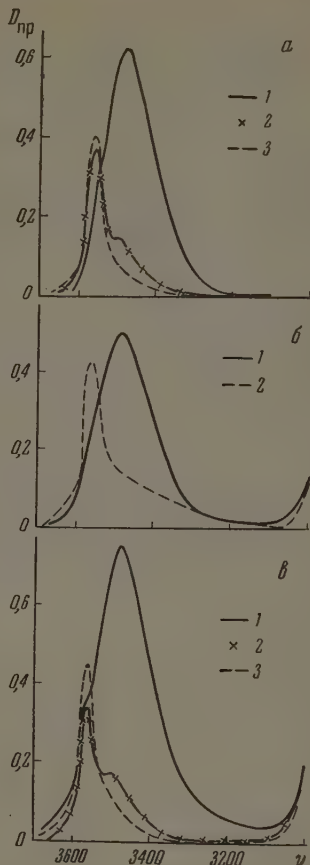
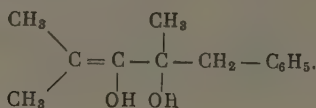


Рис. 3

Рис. 2. Спектры поглощения спиртов в жидком состоянии и растворе  $\text{CCl}_4$ : а — спирт (I): 1 — без растворителя; 2 — в  $\text{CCl}_4$ , концентрация  $0,05 \text{ г/см}^3$ ; 3 — в  $\text{CCl}_4$ , концентрация  $0,025 \text{ г/см}^3$ ; 4 — в  $\text{CCl}_4$ , концентрация  $0,005 \text{ г/см}^3$ ; б — спирт (II): 1 — без растворителя; 2 — в  $\text{CCl}_4$ , концентрация  $0,012 \text{ г/см}^3$ ; в — спирт (III): 1 — без растворителя; 2 — в  $\text{CCl}_4$ , концентрация  $0,150 \text{ г/см}^3$ ; 3 — в  $\text{CCl}_4$ , концентрация  $0,015 \text{ г/см}^3$ .

Рис. 3. Спектры поглощения  $\alpha,\beta$ -спиртооксией: а — спиртоокись (II): 1 — без растворителя; 2 — в  $\text{CCl}_4$ , концентрация  $0,05 \text{ г/см}^3$ ; 3 — в  $\text{CCl}_4$ , концентрация  $0,015 \text{ г/см}^3$ ; б — спиртоокись (IV): 1 — без растворителя; 2 — в  $\text{CCl}_4$ , концентрация  $0,012 \text{ г/см}^3$ ; в — спиртоокись (I): 1 — без растворителя; 2 — в  $\text{CCl}_4$ , концентрация  $0,068 \text{ г/см}^3$ ; 3 — в  $\text{CCl}_4$ , концентрация  $0,015 \text{ г/см}^3$ .

Особое место занимают кристаллические спиртоокись (III) и ее изомер — ендюл



Спиртоокись в кристаллическом состоянии имеет интенсивную полосу  $3485 \text{ см}^{-1}$  ассоциированных молекул и слабую полосу  $3570 \text{ см}^{-1}$  свободных (рис. 5, а). В отличие

т жидких спиртоокисей, описанных выше, полоса гидроксила, связанного водородной связью, очень узкая ( $\Delta\nu \sim 30 \text{ см}^{-1}$ ). По ширине она сравнима с полосой свободного гидроксила этой спиртоокиси, снятой в растворе четыреххлористого углерода. Однако эта полоса соответствует все же не свободному гидроксилу, а гидроксилу, образующему межмолекулярную водородную связь. Это следует из спектров той же спиртоокиси, снятой в нейтральных растворителях. В растворе  $\text{CCl}_4$  полоса  $3485 \text{ см}^{-1}$  сильно уменьшается по интенсивности и совсем исчезает при дальнейшем разбавлении. Даже в растворах большой концентрации ( $0,03 \text{ г/см}^3$ ) имеет место полоса свободных молекул, которая по интенсивности гораздо сильнее полосы ассоциированных. Она имеет совсем симметричную и сравнительно широкую ( $\Delta\nu \sim 45 \text{ см}^{-1}$ ). Большая полуширина полосы свободного гидроксила и несимметричный характер ее указывают на то, что она обусловлена наложением двух полос. По-видимому, эта кристаллическая спиртоокись, как и спирт (III), из которого она получена, тоже существует в виде двух стереоизомеров. Малая полуширина полосы связанного гидроксила может быть обусловлена кристаллическим состоянием спиртоокиси (III). Кроме того, узость полосы может быть объяснена, если предположить, что в данном случае имеем межмолекулярное взаимодействие димерного типа  $\text{OH}\dots\text{O}$ .

Структура эндиола точно не установлена. Предполагаемая структурная формула приведена выше. Химическим анализом установлено наличие двух гидроксильных групп. В спектре эндиола наблюдается слабая полоса  $3590 \text{ см}^{-1}$  свободных  $\text{OH}$ -групп, две интенсивные перекрывающиеся полосы  $3315$  и  $3405 \text{ см}^{-1}$  связанных гидроксилов (рис. 5, б). Две последние полосы несколько различаются по интенсивности и ширине.

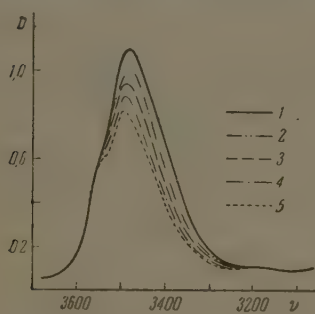


Рис. 4

Рис. 4. Спектр поглощения спиртоокиси (II) при различных температурах: 1 —  $23^\circ$ , 2 —  $40^\circ$ , 3 —  $50^\circ$ , 4 —  $60^\circ$ , 5 —  $70^\circ$

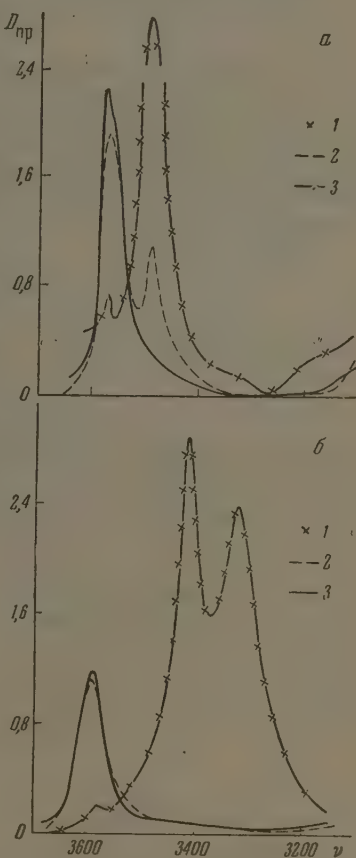


Рис. 5

Рис. 5. Спектры поглощения кристаллической спиртоокиси (III) и ее изомера: а — спиртоокись (III): 1 — в кристаллическом состоянии; 2 — в  $\text{CCl}_4$ , концентрация  $0,030 \text{ г/см}^3$ ; 3 — в  $\text{CCl}_4$ , концентрация  $0,01 \text{ г/см}^3$ ; б — эндиол: 1 — в кристаллическом состоянии; 2 — в насыщенном растворе бензола; 3 — в бензоле, концентрация  $0,005 \text{ г/см}^3$

Для выяснения характера ассоциации спектр эндиола был снят в бензоле, так как в других растворителях, пригодных для инфракрасной области, он не растворим. Бензоле он также плохо растворяется, поэтому даже в насыщенном растворе и при разбавлении имеется лишь интенсивная полоса  $3590 \text{ см}^{-1}$  свободных гидроксилов. Эта полоса симметрична и широка ( $\Delta\nu \sim 65 \text{ см}^{-1}$ ) даже по сравнению со всеми описанными выше спиртоокисями. Большая полуширина ее свидетельствует о сильном взаимодействии между молекулами спиртоокиси и бензола, который, как показали исследования [5, 9], ведет себя как вещество, обладающее дипольным моментом. При наличии

сильного взаимодействия между молекулами растворенного вещества и растворителя ослабляется ассоциация молекул растворенного вещества. Наличие полос 3315 и 3405  $\text{см}^{-1}$  в спектре эндиола в кристаллическом состоянии и их исчезновение в растворе указывает на присутствие гидроксильных групп, связанных межмолекулярной водородной связью. Наличие двух полос может быть обусловлено либо двумя неравнозначными гидроксильными, либо одним, но связанным межмолекулярным взаимодействием двух типов. Отсутствие этих полос даже в насыщенном растворе не позволило проследить за характером их изменения и дать однозначный ответ. Вопрос о структуре этого вещества изучается особо.

### Выводы

При помощи инфракрасных спектров исследован характер водородной связи трех ненасыщенных третичных спиртов, четырех  $\alpha$ ,  $\beta$ -спиртоокисей и изомера спиртоокиси (III). Установлено, что гидроксил исследованных спиртов связан межмолекулярной водородной связью полимерного типа  $\text{ОН} \dots \text{ОН} \dots \text{ОН} \dots$ . В разбавленных растворах преобладает межмолекулярное взаимодействие димерного типа  $\text{ОН} \dots \text{О}$ . Изучение  $\alpha$ ,  $\beta$ -спиртоокисей и изомера показало, что гидроксил всех спиртоокисей связан межмолекулярной водородной связью.

Академия наук БССР  
Институт физики

Поступила  
1.V.1960

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Пансевич-Коляда, Л. А. Курейчик, Ж. общ. химии, 24, 231, 1954; В. И. Пансевич-Коляда, В. А. Аблова, Ж. общ. химии, 24, 493, 1954.
2. В. И. Пансевич-Коляда, Ж. общ. химии, 25, 2090, 1955.
3. И. Ф. Гуринович, В. И. Пансевич-Коляда, Н. А. Борисевич, Сб. докладов I Научно-технического совещания по применению методов молекулярного спектрального анализа, Минск, 1958, стр. 62.
4. Г. С. Ландсберг и С. А. Ухолин, Докл. АН СССР, 16, 399, 1937.
5. В. И. Малышев, Изв. АН СССР. Сер. физ., 5, 13, 1941.
6. В. И. Малышев, В. М. Шишкина, Ж. эксперим. и теор. физ., 20, 297, 1950.
7. А. А. Конкин, Д. Н. Шигорин, Л. И. Новикова, Ж. физ. химии, 32, 894, 1958.
8. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, Изд. иностр. лит., М., 1957.
9. В. И. Малышев, Успехи физ. наук, 63, 323, 1957.



# К ТЕОРИИ ЭЛЕКТРОЛИЗА В УСЛОВИЯХ СОЧЕТАНИЯ ХИМИЧЕСКОЙ И КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

(распределение потенциала в диффузионном слое)

Л. П. Холпанов

Обычно принято электродную реакцию рассматривать как ряд последовательных стадий, причем направление и ход электролиза определяются самой медленной стадией. Цепи последовательных стадий, определяющих электролиз, медленных стадий может быть две и больше. На направление и скорость электролиза в этом случае влияют все медленные стадии.

На конкретном примере рассмотрена электродная реакция, состоящая из двух стадий: стадия, соответствующая химической поляризации, и стадия, соответствующая концентрационной поляризации. В режиме стационарности скорости этих двух стадий равны. Это означает равенство сил тока, соответствующих этим стадиям.

Подобно [1], плотность тока сначала выражаем через диффузионно-миграционную стадию, затем через стадию, соответствующую стадии химической поляризации.

Диффузионно-миграционная стадия представлена уравнением

$$i = D_K F z_K \frac{dc}{dy} + \mu_K F^2 z_K^2 c \frac{d\varphi}{dy}, \quad (1)$$

где  $D_K$  — коэффициент диффузии для катиона,  $\mu_K$  — скорость катиона,  $z_K$  — заряд катиона.

Стадия, соответствующая химической поляризации, представлена уравнением через энергию активации электродного процесса:

$$c_y = 0 = \left[ \frac{i}{z_K F k f^n \exp(-A_{\text{эф}}/RT)} \right]^{1/n} = a, \quad (2)$$

где  $f$  — коэффициент активности,  $A_{\text{эф}}$  — эффективная энергия активации электродного процесса,  $k$  — константа скорости электродной реакции,  $n$  — порядок реакции.

Решая соответственно уравнения вынужденной конвективной диффузии для вращающегося диска при условии равнодопустимости его поверхности, найдем распределение концентрации электролита от поверхности в глубину раствора при одновременном течении химической и концентрационной поляризации [2]:

$$c = a + \frac{(c_0 - a) \omega^{1/2}}{1,62 D^{1/2} \nu^{1/2}} \int_0^{y-} \exp \left\{ \frac{1}{D} \int_0^t v_y(z) dz \right\} dt, \quad (3)$$

где  $\omega$  — угловая скорость вращения электрода,  $\nu$  — кинематическая вязкость.

Подставляя найденное значение концентрации (3) в выражение [1] для плотности тока при диффузионно-миграционной стадии, получим:

$$\ln i = n \ln \left( \frac{i - D_K F z_K c_0 \delta^{-1}}{\mu_K F^2 z_K^2 \frac{dc}{dy} - D_K F z_K \delta^{-1}} \right) + \ln (k z_K F) - \frac{A_{\text{эф}}}{RT}, \quad (4)$$

$$\delta = 1,62 D^{1/2} \nu^{1/2} \omega^{-1/2}. \quad (5)$$

В выражение для плотности тока вошла неизвестная величина градиента потенциала  $d\varphi/dy$ . В работе [3] сделана попытка найти приближенное значение градиента потенциала в диффузионном слое  $\delta$ . Однако, как показывает математический анализ предложенного метода, зная распределение концентрации в растворе, можно найти точное выражение для распределения потенциала в диффузионном слое. Распределение потенциала в растворе в дифференциальной форме имеет вид:

$$\frac{d\varphi}{dy} = \frac{RTi}{F^2 (Z_K D_K + Z_A D_A) Z_A Z_K c(y)} - \frac{(D_K - D_A) RT \text{grad } c(y)}{F (Z_K D_K + Z_A D_A) c(y)}. \quad (6)$$



Вместо концентрации как функции расстояния по нормали от электрода подставим в выражение (6) значение [3]. Получим:

$$|\Phi_K - \Phi_{p-p}| = -\frac{1}{b} \ln \left( \frac{c_0}{a} \right) \left[ \frac{RTi}{F^2 (Z_K D_K + Z_a D_a) Z_K Z_a} - \frac{(D_K - D_a) RTb}{F (Z_K D_K + Z_a D_a)} \right], \quad (7)$$

где  $a$  — дана формулой (2),

$$b = (c_0 - a) \delta^{-1}. \quad (8)$$

Величина диффузионного слоя

$$\delta = 1,62 D^{1/2} \omega^{-1/2}.$$

С другой стороны, изменение потенциала  $d\Phi$  можно выразить еще так:

$$d\Phi = i dR_{эф}, \quad (8')$$

где  $R_{эф}$  — эффективное сопротивление, возникающее из-за наличия омического сопротивления в растворе, рассчитываемого по закону Ома, а также из-за наличия стоиной э. д. с.

Принтегрируем (8) в пределах диффузионного слоя, получим:

$$|\Phi_K - \Phi_{p-p}| = i (R_{эф, y=0} - R_{эф, y=\delta}) = i \Delta R_8, \quad (9)$$

где  $\Phi_K$  — потенциал поляризованного катода,  $\Phi_{p-p}$  — потенциал на границе диффузионного слоя и раствора,  $R_{эф, y=0}$ ,  $R_{эф, y=\delta}$  — эффективное сопротивление соответственно на поверхности катода и на границе диффузионного слоя.

Тогда формула (7) с учетом (9) примет вид:

$$i \Delta R_8 = -\frac{1}{b} \ln \left( \frac{c_0}{a} \right) \left[ \frac{RTi}{F^2 Z_K Z_a (Z_K D_K + Z_a D_a)} - \frac{(D_K - D_a) RTb}{F (Z_K D_K + Z_a D_a)} \right]. \quad (10)$$

Принимая во внимание упрощения и преобразования, проведенные в [4], формулу (10) можно написать в более упрощенном виде:

$$\frac{A_{эф}}{RT} = \ln (z_K F k f^n c_0^n) + n \ln \left( 1 - \frac{i}{i_{пред}} + \frac{i \Delta R_8 F z_K}{RT} \right) - \ln i. \quad (11)$$

Уравнение (10) можно представить в таком виде:

$$\exp \left\{ i \Delta R_8 b / \left[ \frac{(D_K - D_a) RTb}{F (z_K D_K + z_a D_a)} - \frac{RTi}{F^2 z_a z_K (z_K D_K + z_a D_a)} \right] \right\} = \ln c_0 / a. \quad (12)$$

Проводя несложные преобразования и учитывая, что при большом потенциале поляризации наступает режим предельного тока, (12) примет вид:

$$\frac{A_{эф}}{RT} = \ln (k z_K F^n c_0^n) - \ln i + n \ln \left[ 1 - \frac{i}{i_{пред} \left( 1 + 2,71 \frac{i \Delta R_8 F z_K}{RT} \right)} \right], \quad (13)$$

Отметим, что уравнения (12) и (13), полученные с учетом миграции ионов, под действием тока превращаются в уравнения [3] для случая большого избытка постороннего электролита, если пренебречь эффективным сопротивлением в диффузионном слое  $\Delta R_8$ .

Формула (7) громоздка в практическом пользовании. Несмотря на это, она правильно поясняет характер изучаемого явления. Так, зависимость эффективной энергии активации электродного процесса от потенциала поляризации имеет следующий вид:

$$\frac{A_{эф}}{RT} = \ln (z_K F) - \ln i + n \ln \left[ \frac{RTi}{F^2 (z_K D_K + z_a D_a) z_a z_K} - \frac{(D_K - D_a) RTC_0}{F (z_K D_K + z_a D_a)} \right] - n \ln (\Delta \Phi + M). \quad (14)$$

Данное соотношение получается из (7), если вместо  $a$  и  $b$  подставим их значения, соответственно (2) и (8), и для удобства пользования при вычислениях разложим логарифм в ряд, ограничиваясь первыми членами разложения.

Если значение  $M = \Phi_{рав} - \Phi_{p-p} - \frac{(D_K - D_a) RT}{F (z_K D_K + z_a D_a)}$  мало по сравнению с потенциалом поляризации  $\Delta \Phi$ , то, построив график зависимости  $A_{эф}$  от  $n \ln \Delta \Phi$ , по тангенсу угла наклона можно приближенно оценить порядок реакции.

## Выводы

Для случая электролиза на вращающемся дисковом электроде найдено распределение потенциала в диффузионном слое (7) и проведен расчет плотности тока (11) и (13) для условий сочетания химической и концентрационной поляризации с учетом миграции ионов под действием электрического тока.

Показано, что полученные уравнения (11) и (13) превращаются в уравнение для случая большого избытка постороннего электролита [2], если пренебречь эффективным сопротивлением раствора в диффузионном слое.

Химико-технологический  
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила  
2.VII.1960

## ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Горбачев и И. И. Арямова. Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 32, 5, 1961.  
2. Л. П. Холпанов. Ж. физ. химии, 35, 1567, 1961.  
3. Л. П. Холпанов. Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 32, 1961.  
4. Л. П. Холпанов. Тезисы докладов МХТИ им. Д. И. Менделеева, октябрь 1961 г.

## КРИОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ В МАЛЫХ НАВЕСКАХ

Н. И. Ляшкевич

В криоскопических методах количественной оценки степени чистоты индивидуальных органических соединений используется зависимость равновесной температуры кристаллизации от доли закристаллизованного вещества.

Когда желают получить наиболее точные значения температуры кристаллизации образца и температурной депрессии, вызванной присутствием примеси, то процесс кристаллизации проводят под давлением упругости насыщенных паров исследуемого образца.

В случае, если отсутствует образование твердого раствора, указанная выше зависимость линейна [1]:

$$T = T_{f_0} - \frac{1}{1-r} (T_{f_0} - T_f), \quad (1)$$

где  $T_{f_0}$  — температура кристаллизации вещества в чистом виде;  $T_f$  — температура кристаллизации данного образца;  $T$  — равновесная температура при доле закристаллизованного вещества  $r$ .

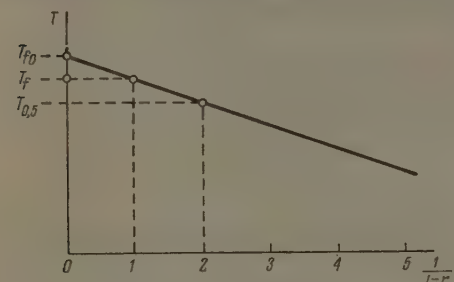


Рис. 1. График  $T = \varphi[1/(1-r)]$ , соответствующий уравнению (1)

Экстраполяция на графике этой зависимости (рис. 1) от  $1/(1-r) = 1$  к  $1/(1-r) = 0$  дает значение температуры кристаллизации вещества в чистом виде  $T_{f_0}$ , температуры кристаллизации образца  $T_f$  и, следовательно, искомое криоскопическое понижение, вызванное присутствием в образце примеси ( $T_{f_0} - T_f$ ).

Это же криоскопическое понижение может быть получено экстраполяцией от  $1/(1-r) = 1$  к  $1/(1-r) = 2$  или, на основании равенства,

$$T_{f_0} - T_f = T_f - T_{0,5}, \quad (2)$$

где  $T_{0,5}$  — равновесная температура при  $r = 0,5$ .

Зная величину криоскопического понижения ( $T_{f_0} - T_f$ ) и криоскопическую константу  $A$  или тепло плавления  $\Delta H_0$ , можно подсчитать содержание примеси в образце:

$$N_2 = A (T_{f_0} - T_f) = \frac{\Delta H_0}{RT_f^2} (T_{f_0} - T_f). \quad (3)$$

В случае, если криоскопическая константа неизвестна или возможно образование твердого раствора, необходимо иметь зависимость равновесной температуры от доли закристаллизованного вещества не только исходного образца, но и дополнительно загрязненного путем искусственного введения в образец добавки предполагаемой примеси [2]. Тогда количество примеси в исходном образце будет

$$N_2 = a \frac{\Delta T}{\Delta T' - \Delta T}; \quad (4)$$

где  $a$  — количество добавляемой примеси;  $\Delta T$  — криоскопическое понижение температуры на участке кривой кристаллизации исходного образца в интервале изменения доли закристаллизованного вещества от  $r_1$  до  $r_2$ ;  $\Delta T'$  — криоскопическое понижение температуры на участке кривой кристаллизации образца с искусственно введенной примесью в том же интервале изменения доли закристаллизованного вещества.

Когда имеют дело с очень малыми количествами образца, то для получения зависимости равновесной температуры от доли закристаллизованного вещества применяют

год плавления в условиях постепенного повышения температуры нагревательного блока. Так, например, методика Ско [3], использующая этот метод плавления, позволяет оперировать с количеством 0,5 мл.

В Институте нефтехимического синтеза АН СССР была разработана методика и аппаратура для получения кривых плавления в навеске вещества 0,05 г [4]. Согласно этой методике, исследуемое вещество в тонкостенной стеклянной пробирке помещается в нагревательный блок из дюралюминия, выполненный в виде цилиндра (рис. 2). Температуру нагревательного блока изменяют линейно при помощи автоматического электронного регулятора. Измерение температуры процесса плавления образца производится с помощью платино-золото-палладиевой термопары, откалиброванной по платиновому термометру сопротивления. В процессе плавления фиксируется время, соответствующее определенным значениям э. д. с. термопары, которые компенсируются при помощи потенциометра ППТН-1. Определение температуры при атмосферном давлении, поскольку плавление под давлением упругости насыщенных паров исследуемого вещества при столь малых навесках связано с техническими трудностями.

Целью данной работы являлся анализ кривых  $T = f[1/(1-r)]$ , получаемых в этих экспериментальных условиях.

Типичная кривая время — температура плавления, получаемая при применении нашей методики, показана на рис. 3.

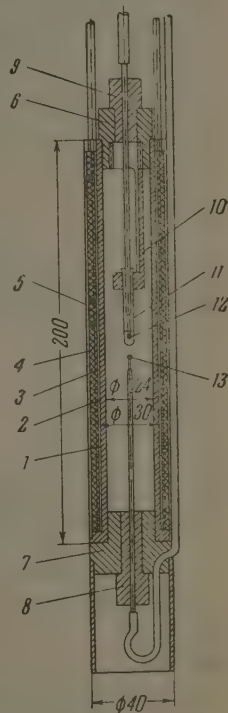


рис. 2. Нагревательный блок: 1 — корпус, 2 — электроизоляция — тефлон, 3 — нагревательная электроспираль, 4 — тепловая изоляция, 5 — металлический кожух, 6, 7 — втулки блока, 8, 9 — направляющие втулки, 10 — держатель, 11 — пробирка с образцом, 12 — термопара, контролирующая температуру в образце, 13 — термопара, контролирующая температуру в центре блока

Доля расплавленного вещества по кривым плавления этого типа в какой-либо момент  $z$  определяется методом графического интегрирования:

$$q = \frac{\int_{z_a}^z (\theta - T) dz}{\int_{z_a}^{z_f} (\theta - T) dz} \quad (5)$$

Получаемая в наших условиях нагрева зависимость температуры плавления от обратной величины доли расплавленного вещества не следует линейному закону, которому она должна подчиняться согласно уравнению (1). Обычно получаемые графики  $T = f[1/(1-r)]$  искривлены выпуклостью вниз даже вблизи значений  $1/(1-r) = 1$ , с увеличением величины  $1/(1-r)$  асимптотически приближаются к абсциссе, проходящей через начальную точку плавления  $T_a$  (рис. 4). Вследствие этого искривления графика  $T = f[1/(1-r)]$  равенство (2) становится неравенством:

$$T_{f_0} - T_f > T_f - T_{0,5}$$

Кроме того, искривление графика  $T$  против  $1/(1-r)$  уменьшает точность экстраполяции при определении температурной депрессии  $(T_{f_0} - T_f)$  и температуры плавления веществ при нулевом содержании примеси  $T_{f_0}$ . В наших экспериментах погрешка в определении  $T_{f_0}$ , оцениваемая при сопоставлении получаемых данных с литературными, составляет  $\pm 0,2-0,4^\circ$ .

По этой же причине сравнительный анализ с применением уравнения (4) возможен, только если используются участки кривых с небольшими значениями  $1/(1-r)$ ,

порядка не более нескольких единиц, поскольку наклон графиков  $T = \Phi[1/(1-r)]$  на участках с большими значениями  $1/(1-r)$  становится малочувствительным к добавляемым примесям.

В ряде работ [5, 6] искривление графика  $T$  против  $1/(1-r)$  объясняется искривлением образованием твердого раствора примеси с главным компонентом.

Однако в наших экспериментах искривление графика  $T$  против  $1/(1-r)$  имели также образцы органических соединений, синтезированные специальными методами, исключая присутствие в примесях соединений, которые могли бы образовывать с главным компонентом твердый раствор. Такими образцами были, синтезированные по методу Кольбе нормальные парафиновые углеводороды четного ряда: *n*-гексадекан, *n*-октадекан, *n*-эйкозан, *n*-докозан, *n*-гексакозан, *n*-триаконтан, *n*-тетратриаконтан, *n*-гексатриаконтан\*. Для *n*-докозана, *n*-гексакозана, *n*-триаконтана; *n*-тетратриакон-

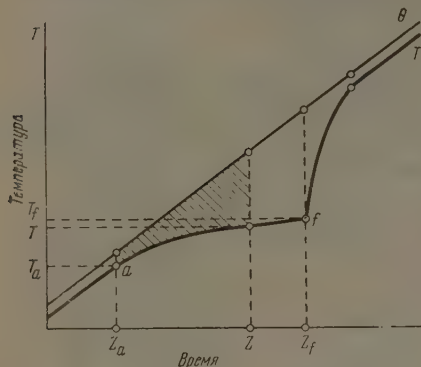


Рис. 3

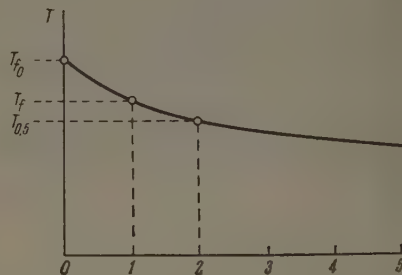


Рис. 4

Рис. 3. Кривая нагрева время — температура:  $\theta$  — изменение температуры нагреваемого блока,  $T$  — изменение температуры образца

Рис. 4. Типичный график  $T = \Phi[1/(1-r)]$  по экспериментальным данным

тана и *n*-гексатриаконтана отсутствие образования твердых растворов подтверждало также тем, что температуры полиморфных превращений, которые имеют название углеводороды, близко совпадали с литературными данными, причем эти превращения протекали в узких температурных интервалах. Поэтому искривление графика  $T$  против  $1/(1-r)$  не являлось результатом образования твердого раствора.

Это было подтверждено нами также следующим аналитическим методом [7].

В случае образования твердого раствора расчет содержания примеси должен производиться по следующей формуле [8]:

$$N_2 = \frac{A\lambda}{1-\beta} (T_0 - T_f)_{\text{ж-т}}$$

где  $\beta$  — отношение концентрации примеси в жидкой и твердой фазах.

Для вычисления коэффициента  $\beta$  мы исходили из уравнения Пешкова, устанавливающего зависимость концентрации примеси в жидкой фазе  $N_{\text{ж}}$  от количества жидкой фазы  $x$  в случае образования твердого раствора [9]:

$$\lg \frac{N_{\text{ж}}}{N_{\text{ж}_0}} = (\beta - 1) \lg \frac{x}{x_0},$$

где  $N_{\text{ж}_0}$  — молярное содержание примеси в начальный момент кристаллизации,  $x_0$  — количество жидкой фазы в начальный момент кристаллизации.

Развивая этот анализ, можно показать, что при образовании твердого раствора уравнение (1) должно быть заменено уравнением

$$T = T_0 - \frac{1}{(1-r)^{1-\beta}} (T_0 - T_f).$$

Уравнение (7) позволяет на основании графика  $T$  против  $1/(1-r)$  определить величину коэффициента  $\beta$  методом графического дифференцирования:

$$\beta = \frac{\lg \left( \frac{dT}{d[1/(1-r)]} \right)_{r_1} / \lg \left( \frac{dT}{d[1/(1-r)]} \right)_{r_2}}{\lg(1-r_1) / \lg(1-r_2)}.$$

\* Синтез проводила Е. М. Терентьева.



Определяя значение коэффициента  $\beta$  вблизи  $1/(1-r) = 1$ , мы установили, что использование уравнения (6) дает слишком завышенное содержание примеси, вводимой нами в качестве добавки в образцы, криоскопические константы которых известны. Наоборот, использование уравнения (3) всегда давало более точное значение количества добавляемой примеси, причем ошибка составляла не более  $\pm 15-20\%$ . В этих случаях содержание примеси в исходном образце определялось также по уравнению (3).

Таким образом, аналитически было подтверждено, что искривление графика  $T$  при  $1/(1-r)$  в наших экспериментах не является результатом образования твердого раствора.

Этот факт хорошо согласуется с работой Пильчера [10], который, применяя калориметрический метод определения доли расплавленного вещества на больших навесках (3.5 г), экспериментально продемонстрировал, что изгиб графика  $T$  против  $1/(1-r)$  не имеет места и тогда, когда твердый раствор не образуется, но плавление происходит не под давлением упругости насыщенных паров исследуемого вещества, а под атмосферным давлением.

### Выводы

1. Описана методика криоскопического анализа малых количеств (0,05 г) органических соединений на основании кинетических кривых плавления время — температура, получаемых при прогрессивной скорости нагрева.
2. Показано, что при плавлении под атмосферным давлением, а не упругости паров исследуемого вещества линия зависимости температуры процесса от обратной величины доли расплавленного вещества искривлена.
3. Предложены уравнения для вычисления коэффициента распределения примеси между твердой и жидкой фазами в случае образования твердых растворов на основании зависимости равновесной температуры от обратной величины доли расплавленного вещества.
4. Показано, что при плавлении малых навесок органических соединений под атмосферным давлением искривление линии зависимости температуры процесса от обратной величины доли расплавленного вещества может иметь место и в отсутствие образования твердых растворов.

Академия наук СССР  
Институт нефтехимического синтеза

Поступила  
13.X.1960

### ЛИТЕРАТУРА

- W. Swietoslawski, Bull. Acad. polon. sci. et Letters, Cl. A, 113, 1948.  
F. W. Shwab, E. Wickers, Temperature — Its Measurement and Control in Science and Industry, Reinhold Publishing Corp., New York, 1941, p. 256.  
E. L. Scau, Proc. Amer. Acad. Art. Sci., 67, 551, 1932.  
Н. И. Ляшкевич, Передовой научно-технический и производственный опыт, ВИНТИ АН СССР, П57-26 (2), 1957; П60-15 (1), 1960.  
D. D. Tunnicielief, H. Stone, Analit. Chem., 27, 73, 1955.  
S. V. R. Mostrangelo, R. W. Dornie, J. Amer. Chem. Soc., 77, 6200, 1955.  
Н. И. Ляшкевич, Разработка аппаратуры для количественной оценки степени чистоты индивидуальных углеводородов (научный отчет), Институт нефти АН СССР, 1956.  
Л. Ландау, А. Лифшиц, Статистическая физика, М.—Л., 1951, стр. 287.  
В. П. Пешков, Ж. физ. химии, 20, 835, 1946.  
G. Pilcher, Analyt. Chimi. acta, 17, 194, 1957.

# ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ДИФфуЗИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ

Г. А. Аксельруд

Известно, что извлечение ценных промышленных материалов из руд путем растворения представляет собой практически важную задачу химической технологии.

В данном сообщении рассматривается смесь пористых частиц, содержащих в порах растворимый твердый материал. При погружении частиц в жидкость последние проникает внутрь пор, растворяя твердый материал, но не взаимодействуя с пористым скелетом частицы. Перейдя в раствор, извлекаемый материал диффундирует сквозь пористую структуру частицы, достигая ее внешних границ и проникая в основную

массу жидкости. В более сложных случаях проникающая жидкость вступает в реакцию с извлекаемым материалом, а продукты реакции диффундируют наружу. Кинетика диффузионного извлечения рассматривалась в ряде работ [1, 2, 3], а полученные результаты отвечали условиям: 1) извлекаемый материал равномерно распределен по объему частиц; 2) форма частиц шарообразная, размеры частиц одинаковы.

Осуществление диффузионного извлечения всегда связано с определенным процессом, отражающим схему взаимодействия твердой и жидкой фаз. Широко известные процессы: замкнутый процесс в аппарате с мешалкой, проточный и противоточный процессы, процесс в слое и др., с точки зрения диффузионной кинетики, отличаются друг от друга формулировкой граничных условий по концентрации [3].

Рассмотрим следующую задачу: пусть опытным путем определена кинетика извлечения из полидисперсной смеси пористых частиц произвольных форм и с произвольным расположением извлекаемого материала в частице в условиях одного процесса (замкнутый процесс в аппарате с мешалкой). Требуется определить расчетные кинетику извлечения из той же смеси, но в условиях другого процесса (в данном сообщении — противотока). Вместо системы частиц удобнее рассматривать систему полостей различных размеров и форм, каждая из которых полностью или частично заполнена извлекаемым материалом (рис. 1). С ходом растворения жидкость будет заполнять полость и диффузия будет происходить в движущейся жидкой среде. При выполнении некоторых условий движением жидкости можно пренебречь. Дифференциальное уравнение и граничные условия имеют вид:

$$\begin{cases} \frac{\partial c_2}{\partial t} + (v \operatorname{grad}) c_2 = D \Delta c_2; \\ c_{2n} = c_1; & c_{2s} = c_s; \\ \frac{dn}{dt} = \frac{D}{\gamma} \left( \frac{\partial c_2}{\partial n} \right)_S; \end{cases}$$

$c_2$  — концентрация жидкости в полости;  $c_s$  — концентрация насыщения;  $c_1$  — концентрация в основной массе жидкости;  $v$  — скорость движения жидкости в полости;  $\gamma$  — удельный вес извлекаемого материала;  $n$  — нормаль к поверхности  $S$ .

Граничные условия (2) очевидны. Условие (3) определяет границы области и является следствием уравнения кинетики растворения

$$\frac{dG}{dt} = -D\Omega \left( \frac{\partial c_2}{\partial n} \right)_S;$$

$dG = -\gamma \Omega dn$  — убыль веса материала за время  $dt$ ;  $\Omega$  — площадь растворения.

Приведем уравнение (1) к безразмерному виду, для чего введем следующие характерные величины:  $l$  — размер полости,  $U$  — скорость перемещения границы  $S$  полости,  $\tau$  — время извлечения.

Получим:

$$\frac{1}{Fo} \frac{\partial c}{\partial T} + Pe (V \text{ grad}) c = \Delta c;$$

$$c = \frac{c_1}{c_s}; \quad V = \frac{v}{U}; \quad Fo = \frac{D\tau}{l^2}; \quad Pe = \frac{Ul}{D}; \quad (4)$$

$$T = \frac{t}{\tau}; \quad X = \frac{x}{l}.$$

Характерная скорость по порядку своей величины равна

$$\Delta c = c_s - c_1; \quad U \sim \frac{\Delta c D}{\gamma l}, \quad (5)$$

это усматривается из условия (3). На том же основании время

$$\tau \sim \frac{l}{U} = \frac{\gamma l^2}{\Delta c D}. \quad (6)$$

Все производные, входящие в уравнение (4), а также безразмерные скорости  $V_x, V_y, V_z$  имеют порядок единицы. Величина критериев  $Pe$  и  $Fo$  определится при помощи (5) и (6):

$$Pe = \frac{\Delta c}{\gamma}; \quad Fo = \frac{1}{\Delta c / \gamma}.$$

Можно указать на значительное число процессов, для которых  $\Delta c / \gamma$  значительно меньше единицы, и, следовательно, для таких процессов уравнение (4) можно упростить, опуская члены с множителем  $\Delta c / \gamma$ . Получим:

$$\frac{\partial^2 c}{\partial X^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial Z^2} = 0; \quad (7)$$

это — уравнение стационарной диффузии.

Разумеется, процесс диффузионного извлечения является нестационарным процессом при любых значениях  $\Delta c / \gamma$ . Полученный результат указывает лишь на то, что концентрация в каждый момент времени приближенно определяется уравнением (7) в тех геометрических границах, которые в данный момент времени существуют, и это тем вернее, чем меньше критерий  $\Delta c / \gamma$ . В дальнейшем процессы такого рода будут именываться псевдостационарными.

Дифференциальное уравнение (7) в граничных условиях (2) имеет решение, которое для  $i$ -й полости можно записать в виде

$$\frac{c_s - c_{2i}}{c_s - c_1} = \Gamma_i, \quad (8)$$

где  $\Gamma_i$  — функция координат и тех линейных размеров полости (которые существуют в данный момент), не зависящая от концентрации  $c_1$ . Действительно, указанная функция определяется при помощи уравнений

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 \Gamma_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Gamma_i}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Gamma_i}{\partial z^2} = 0; \\ \Gamma_{i\text{in}} = 1; \\ \Gamma_{iS} = 0. \end{cases}$$

Обратимся к уравнению (3). При помощи соотношения (8) установим:

$$\frac{dn}{dt} = -D \frac{c_s - c_1}{\gamma} \left( \frac{\partial \Gamma_i}{\partial n} \right)_S;$$

полученное уравнение упростится с введением новой переменной

$$\theta = \int_0^t (c_s - c_1) dt; \quad (9)$$

тогда

$$\frac{dn}{d\theta} = -\frac{D}{\gamma} \left( \frac{\partial \Gamma_i}{\partial n} \right)_S. \quad (10)$$

Из сказанного ранее относительно функции  $\Gamma_i$  ясно, что производная  $(\Gamma_i / \partial n)_S$ , как и сама функция, зависит от линейных величин, определяющих в данный момент

времени геометрию свободной от твердого вещества части полости. Это означает, что дифференциальное уравнение (10) определяет зависимость между размерами полости и некоторым обобщенным аргументом  $\theta$ . Возможность сведения кинетической зависимости к функции одного аргумента  $\theta$  является важной особенностью псевдостационарного процесса. В частности, весовая убыль  $G$  извлекаемого вещества должна быть функцией только  $\theta$ :

$$G = G(\theta), \quad (11)$$

причем она определяется геометрией полостей и отнюдь не зависит от того, какие изменения претерпевает концентрация  $c_1$  с ходом процесса. Иными словами, указанная зависимость (11) является инвариантной по отношению к преобразованию процессов: будучи определена в условиях одного из процессов, она сохраняет свою силу для всех других.

Стандартная процедура по определению характеристической функции (11) может быть выполнена в условиях простого эксперимента.

Для условий периодического извлечения в сосуде с мешалкой имеем экспериментальную кривую  $c_1(t)$ , и обработка результатов ведется в следующей последовательности (рис. 2):

$$G = W'(c_1 - c_H);$$

$c_H$  — начальная концентрация жидкости в сосуде;  $W'$  — объем жидкости в сосуде на единицу веса частиц;  $G$  — весовая убыль извлекаемого вещества с единицы веса частиц.

Вначале экспериментальные результаты представляются в виде кривой  $c_s - c_1$  как функции времени  $t$  (кривая 1), затем графически или численно определяется интеграл (9) (кривая 2) и, наконец, строится зависимость  $c_s = c_1$  от  $\theta$  путем исключения промежуточного параметра  $t$  (кривая 3). Окончательно характеристическая функция определяется уравнением

$$\frac{1}{W'} G(\theta) = (c_s - c_H) - \{c_s - c_1[t(\theta)]\}. \quad (12)$$

Если характеристическая функция известна, то кинетика извлечения в условиях любого процесса может быть определена расчетным путем. Установим соответствующий результат для противотока. Исходным является уравнение материального баланса при противотоке:

$$W''[c_{1K} - c_1(t)] = SG[\theta(t)];$$

$W''$  — объем жидкости, поступающей в единицу времени в противоточный аппарат;  $S$  — вес твердых частиц, поступающих в единицу времени в аппарат;  $c_{1K}$  — концентрация жидкости на выходе из аппарата. В этом уравнении две неизвестные функции  $c_1(t)$  и  $\theta(t)$ . Дополнительная связь между ними устанавливается на основании (9):

$$c_s - c_1(t) = \frac{d\theta(t)}{dt};$$

функция  $\theta(t)$  определяется дифференциальным уравнением

$$\frac{d\theta}{dt} - \frac{S}{W''} G(\theta) - (c_s - c_{1K}) = 0,$$

решение которого:

$$t = \int_0^{\theta} \frac{d\theta}{(c_s - c_{1K}) + (S/W'') G(\theta)}. \quad (13)$$

При помощи подстановки  $G(\theta)$  из (12) уравнения, преобразующие периодическое извлечение в сосуде с мешалкой в противоток, примут следующий окончательный вид:

$$\begin{cases} c_1(t) = c_{1K} - \frac{SW'}{W''} [(c_s - c_H) - \{c_s - c_1[t(\theta)]\}]; \\ t = \int_0^{\theta} \frac{d\theta}{(c_s - c_{1K}) + \frac{SW'}{W''} [(c_s - c_H) - \{c_s - c_1[t(\theta)]\}]} \end{cases} \quad (14)$$

## Выводы

1. Два процесса извлечения твердой фазы, рассматриваемые с точки зрения кинетики и различающиеся между собой формулировкой краевых условий по концентрации, могут взаимно преобразовываться друг в друга.
2. Необходимым условием для этого является свойство псевдостационарности, существующее процессам извлечения при малых значениях критерия  $\Delta c/\gamma$ .
3. Для преобразования периодического извлечения в противоток установлены уравнения преобразования (14) для процессов, кинетика которых определяется различными факторами.

Львовский политехнический  
институт

Поступила  
14.X.1960

## ЛИТЕРАТУРА

- E. L. Piret, R. A. Ebel, C. T. Kiang, W. P. Armstrong, Chem. Engng Progr., 47, 628, 1951.  
Н. Н. Веригин, Сб. «Растворение и выщелачивание горных пород», Гос. изд. литературы по строительству и архитектуре, М., 1957.  
Г. А. Аксельруд, Теория диффузионного извлечения веществ из пористых тел, Львов, 1959.



## О СВОЙСТВАХ ПОЛЯ РАССЛАИВАНИЯ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ, ВКЛЮЧАЮЩИХ ДВОЙНУЮ ПРЕОБЛАДАЮЩУЮ СИСТЕМУ. III

Р. В. Мерцлин, Н. И. Никурашина и В. А. Петров

В работах [1, 2] были приведены экспериментальные данные по исследованию методом сечений [3] тройных жидких систем: толуол — вода — этанол и бензол — вода — этанол. Функциональные кривые зависимости показателя преломления фазы от концентрации третьего компонента, построенные для ряда сечений, позволяют судить о свойствах всего поля расслоения, о взаимном расположении нод на поле и связать эти свойства со взаимодействием компонентов преобладающей двойной системы. В исследованных системах это взаимодействие нашло отражение в виде изгиба функциональных кривых показателя преломления для отдельных сечений, а также в сгущении и разрежении нод на поле расслоения. Исследованные системы имели одну и ту же преобладающую двойную систему: вода — этанол.

Настоящая работа посвящена исследованию методом сечений тройной жидкой системы *n*-гексан — вода — этанол.

Система *n*-гексан — вода — этанол была исследована при 0° Боннером [4] и при 25° — Д. Н. Тарасенковым [5]. Авторами были получены бинодальные кривые и отдельные ноды области расслоения.

## Экспериментальная часть

Р е а к т и в ы: *n*-гексан, дважды перегнанный, т. кип. 68,5°,  $n_D^{20} = 1,3751$ ; этанол, обезвоженный и перегнанный, т. кип. 78,0°,  $n_D^{20} = 1,3596$ ; бидистиллированная вода.

Методом титрования при 20° была получена бинодальная кривая (рис. 1), данные для построения которой приведены в табл. 1. Бинодальная кривая не имеет каких-либо экстремальных точек, а ее критическая точка лежит на касательной, проведенной к бинодали из вершины треугольника состава *n*-гексан. Преобладающей двойной системой является этанол — вода.

Таблица 1

| Вес. % компонентов |       |        | Вес. % компонентов |       |        |
|--------------------|-------|--------|--------------------|-------|--------|
| Гексан             | Вода  | Этанол | Гексан             | Вода  | Этанол |
| 1,43               | 39,39 | 59,18  | 48,09              | 3,59  | 47,32  |
| 17,78              | 11,00 | 71,22  | 58,41              | 2,68  | 38,91  |
| 23,08              | 7,43  | 69,49  | 60,17*             | 2,55* | 37,28* |
| 38,05              | 4,98  | 56,97  | 61,55*             | 2,30* | 36,15* |

\* Критическая опалесценция.

По показателям преломления были исследованы восемь сечений прямых, проведенных из вершины треугольника состава — этанола на двойную расслаивающуюся систему вода — *n*-гексан. Сечения характеризовались следующими весовыми соотношениями между водой и гексаном: 2 : 98; 3 : 97; 4 : 96; 5 : 95; 10 : 90; 20 : 80; 50 : 50; 75 : 25.

По каждому сечению был составлен ряд смесей с переменным содержанием в них этанола. По установлении равновесия измерялись показатели преломления как водной фазы, так и гексановых фаз. Измерение производилось на рефрактометре ИРФ-22 при 20° с использованием термостатной установки. На основании экспериментальных данных (в табл. 2) построены функциональные кривые показателей преломления водных и гексановых фаз сечений (рис. 2). На рис. 2 для удобства нанесены функциональные кривые только для гетерогенной части сечений. Функциональные кривые показателя преломления водной фазы для сечений *I*—*V* имеют очень резко выраженные

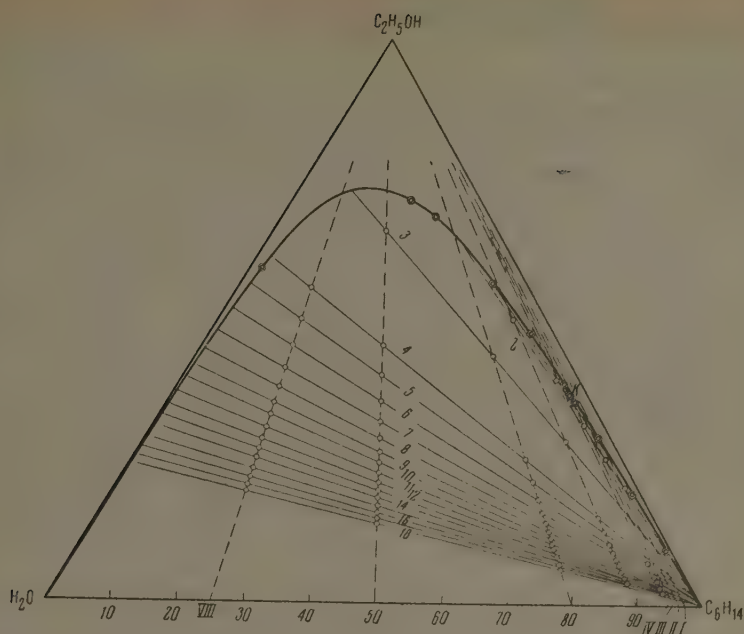


Рис. 1

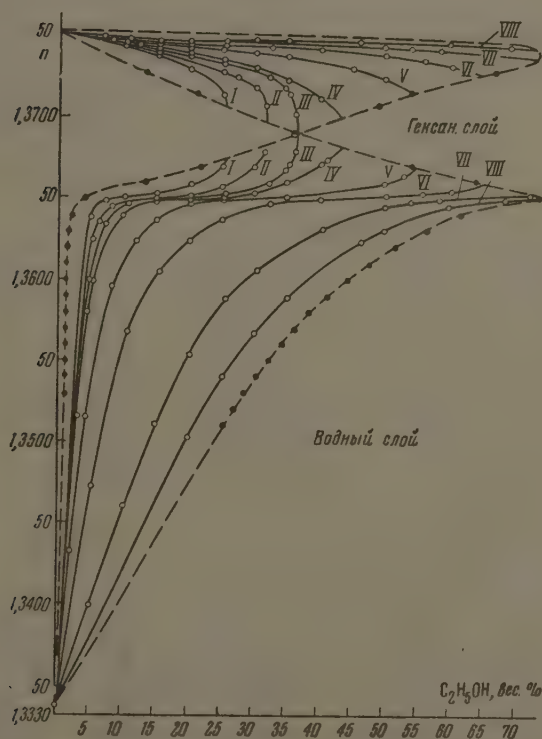


Рис. 2. Функциональные кривые показателей преломления водно-этаноловых и гексано-этаноловых фаз сечений

Таблица 2

| Содержа-<br>ние этано-<br>ла в сече-<br>нии, вес. % | Показатель преломления |                    | Примеча-<br>ния | Содержа-<br>ние этано-<br>ла в сече-<br>нии, вес. % | Показатель прелом-<br>ления |                    | Примеча-<br>ния |
|---|------------------------|--------------------|-----------------|---|-----------------------------|--------------------|-----------------|
|   | водной фа-<br>зы       | гексановой<br>фазы |                 |   | водной фа-<br>зы            | гексановой<br>фазы |                 |
| I сечение   |                        |                    |                 | V сечение   |                             |                    |                 |
| 0,00  | 1,3335                 | 1,3753             | Гетер.          | 2,00  | 1,3432                      | 1,3750             | Гетер.          |
| 3,00  | 1,3571                 | 1,3750             | »               | 4,10  | 1,3515                      | —                  | »               |
| 4,90  | 1,3638                 | 1,3748             | »               | 8,00  | 1,3596                      | 1,3750             | »               |
| 7,00  | 1,3648                 | 1,3745             | »               | 11,90   | 1,3624                      | 1,3747             | »               |
| 10,00   | 1,3650                 | 1,3743             | »               | 15,00   | 1,3637                      | 1,3746             | »               |
| 15,00   | 1,3652                 | 1,3739             | »               | 20,00   | 1,3647                      | 1,3744             | Гетер.          |
| 20,00   | 1,3658                 | 1,3730             | »               | 25,00   | 1,3649                      | 1,3742             | »               |
| 25,00   | 1,3670                 | 1,3712             | »               | 35,00   | 1,3651                      | 1,3738             | »               |
| 25,50   | —                      | 1,3707             | Гомог.          | 45,00   | 1,3657                      | 1,3730             | »               |
| 30,40   | —                      | 1,3700             | »               | 50,00   | 1,3659                      | 1,3723             | »               |
| 31,50   | —                      | 1,3698             | »               | 53,20   | 1,3664                      | —                  | »               |
| II сечение  |                        |                    |                 | 55,00   | 1,3668                      | —                  | Гомог.          |
| 0,00  | 1,3335                 | 1,3753             | Гетер.          | 60,00   | 1,3661                      | —                  | »               |
| 5,00  | 1,3625                 | 1,3748             | »               | VI сечение  |                             |                    |                 |
| 6,00  | 1,3635                 | 1,3743             | »               | 5,00  | 1,3472                      | 1,3750             | Гетер.          |
| 8,80  | 1,3645                 | —                  | »               | 10,50   | 1,3568                      | 1,3749             | »               |
| 10,10   | 1,3649                 | 1,3745             | »               | 15,50   | 1,3605                      | 1,3747             | »               |
| 15,10   | 1,3651                 | 1,3740             | »               | 20,00   | 1,3624                      | 1,3746             | »               |
| 20,00   | 1,3652                 | 1,3735             | »               | 24,90   | 1,3637                      | 1,3745             | »               |
| 25,00   | 1,3657                 | 1,3728             | Гетер.          | 32,50   | 1,3647                      | 1,3743             | »               |
| 27,00   | 1,3662                 | 1,3725             | »               | 40,20   | 1,3649                      | 1,3742             | »               |
| 30,00   | 1,3670                 | 1,3718             | Гетер.          | 50,20   | 1,3652                      | 1,3738             | »               |
| 31,00   | 1,3679                 | 1,3707             | »               | 55,90   | 1,3653                      | 1,3735             | »               |
| 31,70   | —                      | 1,3695             | Гомог.          | 60,30   | 1,3654                      | 1,3730             | »               |
| 33,60   | —                      | 1,3628             | »               | 65,00   | 1,3658                      | —                  | Гомог.          |
| 40,00   | —                      | 1,3688             | »               | VII сечение   |                             |                    |                 |
| III сечение   |                        |                    |                 | 5,00  | 1,3399                      | 1,3751             | Гетер.          |
| 0,00  | 1,3335                 | 1,3753             | Гетер.          | 10,20   | 1,3460                      | 1,3750             | »               |
| 4,50  | 1,3600                 | 1,3750             | »               | 15,10   | 1,3512                      | 1,3750             | »               |
| 7,00  | 1,3634                 | 1,3748             | »               | 20,20   | 1,3553                      | 1,3749             | »               |
| 10,70   | 1,3647                 | 1,3745             | »               | 25,60   | 1,3588                      | 1,3748             | »               |
| 18,30   | 1,3650                 | 1,3739             | »               | 30,50   | 1,3605                      | 1,3747             | »               |
| 20,10   | 1,3651                 | 1,3738             | »               | 40,50   | 1,3632                      | 1,3745             | »               |
| 25,40   | 1,3653                 | 1,3733             | »               | 49,90   | 1,3645                      | 1,3743             | »               |
| 32,10   | 1,3660                 | 1,3725             | »               | 54,20   | 1,3648                      | 1,3742             | »               |
| 34,80   | 1,3668                 | 1,3718             | »               | 58,70   | 1,3649                      | 1,3741             | »               |
| 35,20   | 1,3671                 | 1,3713             | »               | 72,40   | 1,3651                      | —                  | »               |
| 36,30   | 1,3678                 | 1,3702             | »               | 73,50   | 1,3652                      | —                  | Гомог.          |
| 36,50   | 1,3690                 | —                  | Гомог.          | 80,00   | 1,3646                      | —                  | »               |
| 40,00   | 1,3670                 | —                  | »               | VIII сечение  |                             |                    |                 |
| IV сечение  |                        |                    |                 | 9,00  | 1,3420                      | 1,3750             | Гетер.          |
| 3,10  | 1,3515                 | —                  | Гетер.          | 15,00   | 1,3461                      | 1,3750             | »               |
| 4,10  | 1,3598                 | 1,3750             | »               | 19,90   | 1,3503                      | 1,3749             | »               |
| 5,00  | 1,3580                 | 1,3748             | »               | 25,20   | 1,3540                      | 1,3749             | »               |
| 9,90  | 1,3639                 | 1,3747             | »               | 30,00   | 1,3567                      | 1,3748             | »               |
| 11,90   | 1,3645                 | 1,3745             | »               | 35,00   | 1,3589                      | 1,3747             | »               |
| 14,90   | 1,3649                 | 1,3743             | »               | 46,30   | 1,3623                      | 1,3746             | »               |
| 20,00   | 1,3650                 | 1,3740             | »               | 50,00   | 1,3630                      | 1,3745             | »               |
| 25,00   | 1,3651                 | 1,3736             | »               | 60,00   | 1,3645                      | 1,3745             | »               |
| 30,00   | 1,3653                 | 1,3731             | »               | 68,90   | 1,3649                      | 1,3743             | »               |
| 35,00   | 1,3660                 | 1,3723             | »               | 73,00   | 1,3649                      | —                  | Гомог.          |
| 40,00   | 1,3670                 | 1,3711             | »               | 79,60   | 1,3650                      | —                  | »               |
| 41,10   | 1,3674                 | 1,3703             | »               |   |                             |                    |                 |
| 43,50   | 1,3682                 | —                  | Гомог.          |   |                             |                    |                 |
| 50,00   | 1,3676                 | —                  | »               |   |                             |                    |                 |

Таблица 3

| Нода | Показатель преломления | Содержание этанола по сечениям, вес. % |       |       |       |       |       |       |       |             |                 | Содержание этанола в биодальных точках нод, вес. % |  |
|------|------------------------|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------------|-----------------|--|--|
|      |                        | I                                      | II    | III   | IV    | V     | VI    | VII   | VIII  | водная фаза | гексановая фаза |  |  |
| 1    | 1,3670                 | 25,00                                  | 30,00 | 35,00 | 39,50 | —     | —     | —     | —     | 56,75       | 21,25           |  |  |
| 2    | 1,3660                 | 21,00                                  | 26,25 | 32,00 | 35,00 | 51,00 | —     | —     | —     | 64,00       | 13,25           |  |  |
| 3    | 1,3650                 | 10,00                                  | 12,25 | 15,00 | 20,00 | 28,50 | 43,00 | 66,00 | —     | 73,00       | 6,00            |  |  |
| 4    | 1,3640                 | 5,00                                   | 6,75  | 8,00  | 10,20 | 16,25 | 26,50 | 45,75 | 55,20 | 61,25       | 2,00            |  |  |
| 5    | 1,3630                 | 4,5                                    | 5,50  | 6,75  | 8,00  | 13,25 | 22,00 | 40,50 | 50,00 | 56,50       | 1,50            |  |  |
| 6    | 1,3620                 | 4,0                                    | 4,75  | 5,75  | 6,75  | 11,50 | 19,00 | 36,00 | 45,00 | 51,75       | 1,25            |  |  |
| 7    | 1,3610                 | 3,5                                    | 4,50  | 5,00  | 5,75  | 9,50  | 16,75 | 32,00 | 41,25 | 47,75       | 1,00            |  |  |
| 8    | 1,3600                 | 3,25                                   | 4,00  | 4,25  | 5,20  | 8,50  | 14,50 | 29,00 | 38,00 | 44,00       | 0,75            |  |  |
| 9    | 1,3590                 | —                                      | 3,75  | 4,00  | 4,70  | 4,60  | 13,00 | 26,00 | 35,00 | 41,25       | 0,75            |  |  |
| 10   | 1,3580                 | —                                      | —     | —     | 4,00  | 7,00  | 11,75 | 24,00 | 33,00 | 38,30       | 0,60            |  |  |
| 11   | 1,3570                 | 2,5                                    | —     | —     | 3,75  | 6,50  | 11,00 | 22,50 | 30,50 | 36,25       | 0,55            |  |  |
| 12   | 1,3560                 | —                                      | —     | —     | —     | 6,00  | 10,00 | 21,00 | 28,50 | 34,50       | 0,55            |  |  |
| 13   | 1,3950                 | —                                      | —     | —     | —     | 5,50  | 9,50  | 19,75 | 27,00 | 32,50       | 0,50            |  |  |
| 14   | 1,3540                 | —                                      | —     | —     | —     | 5,00  | 8,75  | 18,25 | 25,25 | 31,00       | 0,50            |  |  |
| 15   | 1,3530                 | —                                      | —     | —     | —     | 4,50  | 8,30  | 17,25 | 23,50 | 29,25       | 0,40            |  |  |
| 16   | 1,3520                 | —                                      | —     | —     | —     | 4,00  | 7,75  | 16,00 | 21,75 | 27,00       | 0,40            |  |  |
| 17   | 1,3510                 | —                                      | —     | —     | —     | 3,75  | 7,00  | 15,00 | 20,75 | 25,50       | 0,30            |  |  |
| 18   | 1,3500                 | —                                      | —     | —     | 2,75  | 5,50  | 6,60  | 14,00 | 19,5  | 23,25       | 0,30            |  |  |

изгиб в области значений показателя преломления 1,3650 и менее резко выраженный изгиб для сечений VI — VIII. Кривые имеют еще одну особенность — в области малых значений этанола в смесях для сечений I — VII кривые круто поднимаются вверх до значения показателя преломления 1,3650, и затем для сечений, проходящих вблизи критической точки, вновь происходит крутой подъем кривых.

Функциональные кривые гексановых фаз сечений не обнаруживают никаких изгибов, что еще раз обращает наше внимание на наличие каких-либо особых растворов, возникающих в водно-этаноловой фазе и отражающихся на появлении изгиба функциональных кривых водной фазы. Пользуясь табл. 2, легко найти функциональную зависимость между показателями преломления конъюгированных фаз — водной и гексановой, т. е. построить «кривую соответствия», изображенную на рис. 3. Она также обнаруживает резкий перегиб, свидетельствующий о взаимодействии компонентов в двойной преобладающей системе. Кривая соответствия начинается со значений показателей преломления для водной и гексановой фаз двойной системы и заканчивается критической точкой, показатель преломления которой 1,3685.

На рис. 1 нанесены 18 нод, построенных по функциональным кривым водной фазы, причем показатель преломления для каждой ноды отличается на одинаковую величину. В нашем случае наблюдаем сгущение нод как вблизи критической точки, так и в направлении начала области расслоения. Такой характер расположения нод можно было предположить уже по виду функциональных кривых, идущих почти вертикально при небольших количествах этанола в сечениях. В этой части поля расслоения наблюдается сгущение нод. Область перегиба будет соответствовать разрежению нод, а резкий подъем функциональных кривых вверх, проходящих вблизи критической точки, даст опять сгущение нод. Данные для построения нод находятся в табл. 3, где показано также содержание этанола в бинальных точках каждой ноды. Эти данные необходимы для построения функциональных кривых контура области расслоения. Нижняя часть рис. 2 представляет собой функциональные кривые контура поля расслоения, представленного показателями преломления водного слоя, а верхняя часть рис. 2 — контур по показателям преломления гексановых фаз сечений. Петли функциональных кривых контура области расслоения соприкасаются в критической точке, показатель преломления которой найден экстраполяцией и равен 1,3685.



Рис. 3. Кривая «соответствия» показателей преломления конъюгированных фаз

Сравнивая функциональные кривые водно-этанолового слоя во всех изученных системах, можно отметить наличие изгиба кривых, особенно сильно проявляющегося в системе *n*-гексан — вода — этанол. Значение показателя преломления водно-этанолового слоя, соответствующее изгибу кривых для изученных систем, колеблется от 1,3550 до 1,3650, что связано с влиянием различных третьих компонентов, входящих в тройные системы.

## Выводы

1. Методом сечений исследована система: *n*-гексан — этанол — вода при 20°.
2. Экспериментально показано отражение взаимодействия компонентов преобладающей двойной системы на свойства поля расслоения.

Саратовский Гос. университет  
им. Н. Г. Чернышевского

Поступила  
25.XI.1960

## ЛИТЕРАТУРА

1. Р. В. Мерцлин, Н. И. Никурашина, Ж. физ. химии (в печати).
2. Р. В. Мерцлин, Н. И. Никурашина, Ж. физ. химии (в печати).
3. Р. В. Мерцлин, Изв. Пермск. биол. н.-и. ин-та, 2, 5, 1937.
4. W. D. Воннер, J. Phys. Chem., 14, 738, 1910.
5. Д. Н. Тарасенков, И. А. Паульсен, Ж. общ. химии, 7, 2143, 1937.



## ОБРАЗОВАНИЕ КАПЕЛЬ НА ТОНКИХ НИТЯХ, ПОКРЫТЫХ ЦИЛИНДРИЧЕСКИМ СЛОЕМ ЖИДКОСТИ

В. С. Бондаренко

Когда тело извлекается из смачивающей жидкости, то на его поверхности образуется пленка. Вопросу о толщине и профиле пленки жидкости, стекающей с поверхности тела, имеющему большое практическое значение, посвящено много работ. Критический обзор этих работ можно найти в книге В. Г. Левича [1]. Л. Д. Ландау и Г. Левич [2], и независимо от них, Б. В. Дерягин [3] дали решение задачи о толщине пленки на телах любой формы, кривизна которых значительно меньше капиллярной постоянной. Случай увлечения жидкости тонкой нитью теоретически никем не исследован. В опытах автора [4], а также в ранее выполненном исследовании [5] было обнаружено, что при быстром извлечении тонкой нити из жидкости на ней образуется цилиндрический слой жидкости, который под действием капиллярных сил спадается на некоторой высоте от мениска на серию больших и маленьких капель. Временная толщина слоя вдоль нити, а также ее независимость от угла наклона нити поверхности жидкости, из которой извлекается нить, свидетельствуют о том, что влияние сил тяжести здесь несущественно и можно ограничиться учетом действия только одних сил поверхностного натяжения.

Будем рассматривать цилиндрический слой на нити как жидкую нить, полагая, что спонтанное деление жидкой нити и цилиндрической пленки в начальной стадии процесса подобны. Это подобие тем полнее, чем ближе к единице отношение толщины слоя  $\delta$  к радиусу цилиндра. Известно, что жидкость, подверженная действию только сил поверхностного натяжения, принимает форму шара, т. е. такую форму, при которой отношение поверхности к заданному объему будет минимальным. Жидкая нить распадается на несколько сферических капель. Сначала на ее поверхности возникают капиллярные волны, образуя пучности и перешейки. Так как кривизна поверхности в перешейках больше, чем в пучности, то возникает разность лапласовского давления, под влиянием которой жидкость поступает из перешейка в пучность, образуя каплю. Благодаря большой скорости процесса образования капли и действию сил внутреннего трения жидкости перешеек между каплями не разрывается, а удлиняется, непрерывно уменьшая свой радиус до тех пор, пока отношение длины к радиусу не достигнет того критического значения, при котором он теряет свою устойчивость. Тогда на перешейке возникает новая капля меньшей величины и образуется новый перешеек между ней и большой каплей, на котором, подобно предыдущему, может возникнуть еще одна, самая маленькая капля. Такова в общих чертах картина спонтанного распада жидкой нити на капли.

В случае образования капель на тонких нитях процесс перехода к состоянию устойчивого равновесия заканчивается еще до образования сферических капель момент, когда уменьшающийся радиус перешейка становится практически равным диаметру нити.

Влиянием связи между отдельными этапами рассматриваемого процесса и укажем основные особенности образования на нити капель разных размеров.

Как показано в одной из наших работ [6], образовавшиеся на нити капли имеют форму ундулоида. Высота одной капли равна

$$z = 2r_2\Phi(\rho), \quad (1)$$

где  $\Phi(\rho) = \rho K + E$ ,  $\rho = r_1/r_2$ ,  $r_1$  и  $r_2$  — радиусы соответственно шейки и экваториального сечения капли,  $K$  и  $E$  — полные эллиптические интегралы первого и второго рода, модуль которых определяется из условия  $k = \sqrt{1 - \rho^2}$ . Объем одной капли равен

$$V_{\text{удл}} = \frac{2}{3}\pi r_2^3 \Phi(\rho), \quad (2)$$

$$\Phi(\rho) = (2 + 3\rho + 2\rho^2)E - \rho^2 K.$$

Обозначим через  $h$  расстояние между соседними перешейками капиллярной волны, образовавшейся на поверхности жидкой нити в начальный момент проявления неустой-

чивости. В пределах каждого отрезка  $h$  сначала образуются, как указывалось выше, капля и перешеек между соседними каплями. Сделаем предположение, которое, по-видимому, близко к истине, что на некоторой стадии процесса формирующаяся капля является ундулоидом, а форма перешейка почти цилиндрическая. Тогда можем написать очевидные равенства

$$h = z + h_1,$$

$$V_{\text{цил}} = V_{\text{унд}} + V_{\text{пер}}$$

или, учитывая (1) и (2),

$$h = 2r_2\Phi(\rho) + h_1,$$

$$\pi r_2^3 h = \frac{2}{3} \pi r_2^3 \Phi(\rho) + \pi r_1^2 h_1,$$

где  $h_1$  и  $r_1$  — длина и радиус перешейка,  $r$  — радиус жидкой нити. Выражая линейные размеры фигур, возникающих из цилиндрического отрезка  $h$ , в единицах  $r$ , т. е. полагая  $r_1 = x_1 r$ ,  $r_2 = x_2 r$  и  $h = \alpha r$ , получим безразмерные уравнения:

$$2x_2\Phi(\rho) + \rho x_2 \frac{h_1}{r_1} = \alpha, \quad (3)$$

$$\frac{2}{3} x_2^3 \Phi(\rho) + \rho^3 x_2^3 \frac{h_1}{r_1} = \alpha. \quad (4)$$

Исключая из этих уравнений  $x_2$ , находим:

$$\frac{2}{3} \Phi(\rho) + \rho^3 \frac{h_1}{r_1} = \frac{1}{\alpha^2} \left[ 2\Phi(\rho) + \rho \frac{h_1}{r_1} \right]^3. \quad (5)$$

Коэффициент  $\alpha$  характеризует устойчивость жидкого цилиндра. В начальный момент образования второй капли на перешейке, очевидно,  $h_1/r_1 = h/r = \alpha$ , и уравнение (5), записанное для этого момента, будет иметь следующий вид:

$$\frac{2}{3\alpha} \Phi(\rho) + \rho^3 = \left[ \frac{2}{\alpha} \Phi(\rho) + \rho \right]^3. \quad (6)$$

Это трансцендентное уравнение для  $\rho$  можно решить с требуемой точностью, если будет известно численное значение  $\alpha$ .

Распад на капли бесконечного жидкого цилиндра, рассматриваемого как система, находящаяся в равновесии под действием сил поверхностного натяжения, теоретически исследован Релеем [7] для случая невязких жидкостей. Релей показал, что волнообразное изменение профиля цилиндра, соответствующее наибольшей неустойчивости, определяется длиной волны  $\lambda = 4,51 \cdot 2r$ . Полагая в уравнении (6)  $\alpha = 9,02$ , находим  $\rho = 0,222$ , этому значению  $\rho$  соответствуют  $x_2 = 1,67$ ;  $x_1 = 0,37$ .

Теперь можем указать, в каких случаях на тонкой нити образуются капли только одного размера. Очевидно, это будет тогда, когда радиус нити  $r_n > r_1$ . Толщина пленки  $\delta = r - r_n < r - r_1$  или  $\delta < r(1 - x_1)$ . Следовательно, в результате распада цилиндрической пленки на нити образуются капли одинаковой величины, если  $\delta/r < 0,63$ . Когда это условие не выполняется, на перешейке образуются новая маленькая капля и новый перешеек, связывающий ее с большой каплей. В последующем развитии процесса перехода каплей к сферической форме этот новый перешеек, как указывалось, удлинится и в свою очередь, достигнув критических размеров, образует еще одну, наименьшую каплю. Расчет этого случая, выполненный подобно предыдущему, дает следующие результаты: критический радиус перешейка  $r_3 = 0,137r$ , объемы каплей  $V_1 = 26,78r^3$  (94,6%),  $V_2 = 1,31r^3$  (4,9%) и  $V_3 = 0,07r^3$ . Расстояния между центрами каплей большой, маленькой и средней величины относятся друг к другу как 1,7 : 1.

Принимая во внимание значение критического радиуса  $r_3$ , находим, что при образовании на тонкой нити каплей двух размеров должно иметь место неравенство

$$0,63 < \frac{\delta}{r} < 0,86, \quad (7)$$

а в случае образования каплей всех трех размеров:

$$\frac{\delta}{r} > 0,86.$$

Обратимся теперь к эксперименту и сопоставим теоретические расчеты с опытными данными. Нас будет интересовать главным образом длина волны спонтанного деления жидкой нити, непосредственное измерение которой никем не производилось.

Спонтанное разделение жидкой нити легко осуществить, опуская крупные капли вязкой жидкости вдоль тонкой нити. Позади хвостовой части капли на нити образуется

I

II

III

a

I

II

III

б



цилиндрической нити, толщина которого зависит от вязкости и поверхности натяжения жидкости, радиуса нити и скорости падения капли. Отношение толщины слоя к радиусу жидкого цилиндра  $r$  можно варьировать в широких пределах. В наших опытах величина  $\delta/r$  изменялась в пределах  $0,34 < \delta/r < 0,85$  и образование капель происходило в полном соответствии с условием (7).

В опытах применялись стеклянные нити диаметром  $0,032$  мм и медный провод диаметром  $0,14$  и  $0,20$  мм, на которых создавались пленки трансформаторного масла и автола, имевших вязкость  $0,22$  и  $7,5$  па при  $18^\circ$ .

Распад пленки фотографировался специальным фотоаппаратом. На рисунке показана типичная картина распада пленки трансформаторного масла на стеклянной нити, увеличенная в  $8,6$  раз, и отдельные участки нити, увеличенные в  $26$  раз. Отношение  $\delta/r = 0,72$ . На рисунке 4 показана такая же картина для пленки автола. Изменение  $\delta/r = 0,84$ . В этом случае наблюдается в некоторых местах на нити переход к образованию капель трех размеров.

Как видно из рисунка,  $\alpha, \beta$ , размеры капель, а также расстояние между ними не являются строго одинаковыми, что можно объяснить отклонением нити от формы кругового цилиндра и дефектами на ее поверхности.

Коэффициент  $\alpha = \pi/r$ , соответствующий наибольшей неустойчивости жидкой нити, определяется по среднему расстоянию между каплями и по объему отдельных капель. Оба способа дали сходные результаты. Из опытов с трансформаторным маслом получено  $\alpha = 9,6-11,3$ . От этого мало отличаются результаты опытов с автолом, которые дали для  $\alpha$  значение  $9,5-12,5$ . Расстояние между светящимися точками двух соседних пучностей в момент первого появления неустойчивости пленки (см. рисунок 6) обычно меньше среднего расстояния между каплями, и вычисленное по этой длине значение  $\alpha$  находится в пределах  $9,1-10,5$ .

Соотношение между объемами капель и расстояние между их центрами находится в соответствии с теоретическими расчетами.

Все эти измерения показывают, что распад жидкой пленки на тонких нитях в начальной стадии аналогичен распаду жидкой нити не только в качественном, но и в количественном отношении: цилиндрическая пленка распадается на отрезки, длина которых почти равна длине волны максимальной неустойчивости жидкого цилиндра, вычисленной Релеем.

В заключение приношу благодарность профессору М. М. Кусакову за ряд ценных советов.

## Выводы

1. Исследован теоретический процесс спонтанного распада на капли жидкой пленки, образованной на нити при ее извлечении из жидкости.
2. Указаны условия образования капель различной величины.
3. Экспериментально показано, что распад жидкой нити на отрезки равных объемов происходит в соответствии с теорией неустойчивости жидкого цилиндра, развитой Релеем.

Ленинградский текстильный институт  
им. С. М. Кирова

Поступила  
10.III.1961

## ЛИТЕРАТУРА

- В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, Изд-во АН СССР, М., 1952.  
Л. Д. Ландау и В. Г. Левич, Acta physicochimica. URSS, 17, 42, 1942.  
Б. В. Дерягин, Докл. АН СССР, 39, 11, 1943.  
В. С. Бондаренко, Тр. Грозненск. нефт. ин-та, 4, 195, 1948.  
F. Coucher, a. H. Ward, Philos. Mag. (6), 44, 1002, 1922.  
В. С. Бондаренко, Тр. Грозненск. нефт. ин-та, 3, 185, 1948.  
Релей, Теория звука, т. II, изд. 2-е, Гостехиздат, М., 1955, стр. 351; Лэмб, Гидродинамика, ОНТИЗ, М.—Л., 1947, стр. 501.



О ПРОВЕРКЕ ФОРМУЛЫ ЭЙКЕНА ПРИ ПОМОЩИ  
ВРАЩАЮЩЕГОСЯ ДИСКОВОГО ЭЛЕКТРОДА

В. Д. Южанова

Эйкеном было выведено соотношение между током  $I$ , протекающим при электролизе, и предельным током диффузии в отсутствие миграции  $I_d$ . В случае, когда в растворе присутствуют два однозарядных катиона, из которых один восстанавливается на электроде, и однозарядный анион, уравнение Эйкена имеет вид:

$$I = 2I_d [M - \sqrt{M(M-1)}], \quad (1)$$

где  $M$  — отношение концентрации аниона к концентрации восстанавливающегося катиона [1]. Вывод (1) предполагает, что коэффициенты диффузии не зависят от концентрации, и справедлив, следовательно, лишь для достаточно разбавленных растворов. Соотношение Эйкена было подвергнуто мною опытной проверке при помощи вращающегося дискового электрода [2]. При рассмотрении опытных результатов первоначально не было, однако, учтено, что вывод Эйкена предполагает постоянство толщины диффузионного слоя, в то время как толщина диффузионного слоя для вращающегося дискового электрода при заданном числе оборотов пропорциональна  $D^{1/2}$ , где  $D$  — коэффициент диффузии частицы, диффундирующей к поверхности электрода [3]. Как следует из расчетов В. Г. Левича, эта зависимость приводит к тому, что отношение между  $I_0$ , током в бинарном электролите, т. е. при  $M = 1$ , и током в присутствии избытка фона ( $M \rightarrow \infty$ ) равно не 2, как это следует из (1), а  $2(D_K/D_{a\text{фф}})^{1/2}$ , где  $D_{a\text{фф}}$  — коэффициент диффузии бинарного электролита,  $D_K$  — коэффициент диффузии восстанавливающегося катиона.

Так как согласно формуле Нернста

$$D_{a\text{фф}} = \frac{2D_K D_a}{D_K + D_a},$$

где  $D_a$  — коэффициент диффузии аниона, то

$$\frac{I_0}{I_d} = 2^{2/3} \left(1 + \frac{D_K}{D_a}\right)^{1/3}. \quad (2)$$

Соотношение (2) совпадает с выведенным из формулы Эйкена в случае  $D_a = D_K$ , когда толщины диффузионного слоя в бинарном электролите и в присутствии большого избытка фона одинаковы. Можно предположить, что в этом случае толщина диффузионного слоя сохранит то же значение и в растворах промежуточного состава и что формула Эйкена, следовательно, может быть применена для расчета токов на вращающийся дисковый электрод при любых  $M$  без введения поправочных членов. На это условие, не упомянутое в [2], было позже мною указано [4]. В случае изученной мною системы  $\text{TiClO}_2 + \text{NaClO}_4$  отношение  $D_K/D_a$  равно 1,109 [5] и значение  $I_0/I_d$ , вычисленное по (2), составляет 2,035, т. е. мало отличается от значения 2, которое дает формула Эйкена без поправки. Это оправдывает применение формулы Эйкена для расчета величины  $I/I_d$  при конечных значениях  $M$ , превышающих единицу.

Вопрос о влиянии миграции ионов на величину тока на вращающемся дисковом электроде был недавно рассмотрен Зембура [6]. Выражение, которое дает Зембура для случая однозарядных ионов, приобретает вид (в наших обозначениях):

$$\frac{I_0}{I_d} = 2^{2/3} \left(1 + \frac{D_K}{D_a}\right)^{1/3} \left(\frac{\nu}{\nu_s}\right)^{1/6}, \quad (3)$$

где  $\nu$  и  $\nu_s$  — кинематическая вязкость раствора соответственно в присутствии и в отсутствие индифферентного электролита; оно совпадает с (2), поскольку в том же приближении, в котором можно считать величины  $D$  не зависящими от концентрации, следует принять  $\nu = \nu_s$ .

| $M$ | $I/I_d$ (опытное) | $I/I_d$ (вычисленное по Эйкену) | $M$ | $I/I_d$ (опытное) | $I/I_d$ вычисленное по Эйкену |
|-----|-------------------|---------------------------------|-----|-------------------|-------------------------------|
| 51  | 1,002             | 1,004                           | 6   | 1,046             | 1,046                         |
| 31  | 1,005             | 1,008                           | 3   | 1,121             | 1,102                         |
| 21  | 1,003             | 1,012                           | 2   | 1,164             | 1,172                         |
| 11  | 1,016             | 1,024                           | 1   | 1,96              | 2(2,035)*                     |

\* С поправкой на изменение толщины диффузионного слоя.

Сочетая уравнение (3) с формулой Эйкена, Зембура приходит к выражению, которое может быть записано следующим образом:

$$\frac{I}{I_d} = 2^{3/2} \left( 1 + \frac{D_K}{D_a} \right)^{1/2} \left( \frac{v}{v_s} \right)^{1/2} [M - \sqrt{M(M-1)}]. \quad (4)$$

Последний вывод, однако, неправилен, поскольку при конечном  $M$ , превышающем единицу, толщина диффузионного слоя должна иметь значение промежуточное между значениями, соответствующими  $M \rightarrow \infty$  и  $M = 1$ , и введение в формулу Эйке-поправочного множителя  $(D_K/D_{эфф})^{1/2}$  незаконно. Действительно, уравнение (4) для  $M \rightarrow \infty$  и  $D_K \neq D_a$  приводит к значению  $I/I_d$ , отличному от единицы, что не имеет смысла.

В [2] мною были приведены опытные значения величины  $I/I_d$  для разряда иона в растворах  $\text{TiClO}_4 + \text{NaClO}_4$  и сопоставлены с вычисленными по формуле Эйкена (таблица). К сожалению, при составлении этой таблицы в расчеты и обозначения вкрались некоторые ошибки. Пользуясь настоящим случаем, чтобы привести исправленные данные.

В заключение следует отметить, что представило бы интерес определение величины  $I_0/I_d$  для растворов с резким различием между  $D_K$  и  $D_a$ , например,  $\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4$ , так как в последнем случае, согласно (2),  $I_0/I_d$  должно равняться 2,92, т. е. существенно отличаться от величины, рассчитанной по Эйкену.

Мною были проведены при помощи вращающегося дискового электрода измерения коэффициентов диффузии иона водорода в растворах  $\text{HCl} + \text{KCl}$ . При вычислении  $I$  из наблюдаемых  $I$  вводилась поправка по формуле Эйкена.

Экстраполированное на бесконечное разбавление значение  $D_{H^+}$  равно  $9,15 \cdot 10^{-5}$  при  $\lambda$  хорошо согласуется с вычисленной по формуле Нернста из подвижности величины  $D_{H^+} = 9,3 \cdot 10^{-5}$ . Однако в этих измерениях наименьшее значение  $M$  равнялось 7;  $M = 7$  вычисленное по (1) значение  $I/I_d = 1,038$ , иначе говоря, поправка на ратрационный ток была слишком мала, чтобы можно было сделать из этого результаты выводы о правильном способе введения поправок. Эти измерения следовало бы расширить на меньшие значения  $M$ .

## Выводы

1. Формула Эйкена может быть применена для точного вычисления  $I/I_d$  в случае вращающегося дискового электрода, если коэффициенты диффузии катиона и аниона отличаются друг от друга.
2. Уравнение Зембура в общем случае не может быть использовано для правильного вычисления  $I/I_d$  на вращающемся дисковом электроде.

Академия наук СССР  
Институт электрохимии

Поступила  
14.III.1961

## ЛИТЕРАТУРА

- A. Eucken, Z. phys. Chem., 59, 72, 1907.  
В. Д. Юханова, Докл. АН СССР, 124, 377, 1959.  
В. Г. Левич, Физико-химическая гидродинамика, 1959.  
В. Д. Юханова, Дис. МГУ, М., 1960.  
R. Robinson, R. Stokes, Electrolyte Solutions, 1955, p. 452.  
Z. Zemburga, Roczn. chem., 34, 1509, 1960.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВОДОРОДА С КИСЛОРОДОМ В ТИХОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ РАЗРЯДЕ

### IV. ВЛИЯНИЕ ПОВЫШЕННОГО ДАВЛЕНИЯ

*И. А. Семиохин, Н. И. Кобозев и Е. Н. Пицхелаури*

В литературе отсутствуют данные по взаимодействию водорода с кислородом в разряде при повышенных давлениях, поэтому изучение влияния давления на показатели реакции взаимодействия  $H_2$  и  $O_2$  представляет особый интерес.

### Экспериментальная часть

Исследование проведено нами в реакторе (рис. 1), питаемом током звуковой частоты от установки ТУ-5-1. Напряжение повышалось при помощи двух последовательно включенных трансформаторов НОМ-10 11 и измерялось электростатическим киловольтметром. Сила тока измерялась магнитно-электрическим миллиамперметром типа «мультитет». Рабочее напряжение выбиралось на основе вольтамперной характери-

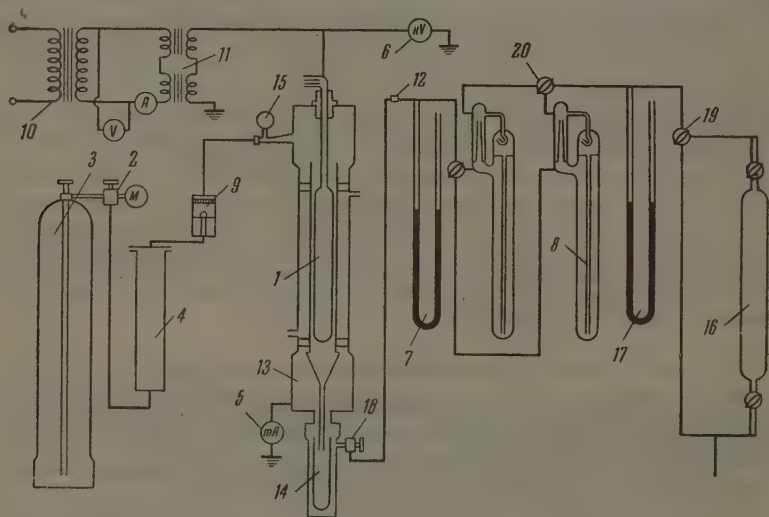


Рис. 1. Схема установки

стики реактора [1]. Регулирование напряжения производилось при помощи автотрансформатора ТНН-45 10. Мощность тока при различных давлениях в реакторе поддерживалась почти постоянной. Наши возможности позволяли провести исследование при мощности 100 ат, достаточной для довольно точного определения весовой концентрации  $H_2O_2$ . Мощность разряда определялась проточным калориметрическим методом [2]. Определенный этим путем коэффициент мощности увеличивался от 0,27 до 0,44 при повышении давления от 1 до 3 атм.

Исходная газовая смесь (96,5—97,0%  $H_2$  и 3,5—3,0%  $O_2$ ) составлялась для опытов из электролитических газов в специальном баллоне-газгольдере 3. В реактор 1 газовая смесь поступала через предохранительный клапан 9 после осушки над силикагелем 4. Непрореагировавшие газы вместе с образовавшимися продуктами реакции проходили через металлический приемник, укрепленный в дне нижней камеры реактора. Чтобы избежать разложения образовавшейся  $H_2O_2$  на металлических стен-

х камеры и приемника, под барьер и внутренний алюминиевый электрод помещалась стеклянная воронка 13. Продукты реакции, конденсирующиеся во время опыта на стенках электродов, стекали через эту воронку в стеклянную пробирку 14, находящуюся в приемнике. Приемник во время опытов охлаждался до  $-60^{\circ}$ .

Наименение давления осуществлялось при помощи двух игольчатых вентилей 2 и 78, измерение давления производилось по манометру 6 на 15 *ата*. Давление до 1 *ата*

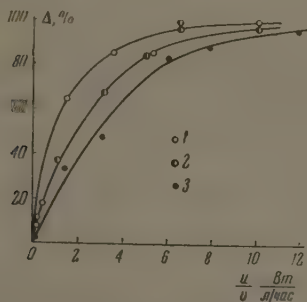


Рис. 2. Зависимость общего потребления кислорода  $\Delta$  от  $U/v$  при разных давлениях: 1 — 1,0; 2 — 2,0 и 3 — 3,0 *ата*

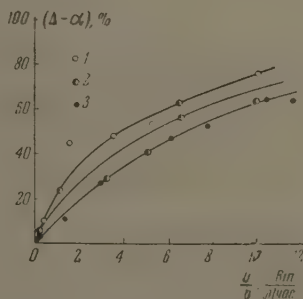


Рис. 3. Зависимость выхода воды ( $\Delta - \alpha$ ) от  $U/v$  при разных давлениях: 1 — 0,0; 2 — 2,0 и 3 — 3,0 *ата*

| № опыта | состав исходной газовой смеси, % |       | Скорость потока газа, м³/час | Удельная энергия $U/v$ , вт/л/час | Выход от пропущенного $O_2$ , % |  |  | Полезное потребление кислорода $\gamma = \frac{\alpha}{\Delta}$ |
|---------|----------------------------------|-------|------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|--|--|---|
|         | $H_2$                            | $O_2$ |                              |                                   | $H_2O_2 \cdot 100 - \alpha$     | $H_2O \cdot 100 \cdot (\Delta - \alpha)$ | $H_2O_2 + H_2O \cdot 100 \cdot \Delta$ |   |

$q$ —1 *ата*;  $I$ —35 *ма*;  $V$ —10,0 *кв*; частота тока  $F$ —1600 пер./сек.,  $U \approx 95$  *вт*

|     |       |      |       |      |      |       |       |      |
|-----|-------|------|-------|------|------|-------|-------|------|
| 221 | 97,4  | 2,6  | 1,41  | 0,07 | 3,5  | 1,4   | 4,9   | 0,71 |
| 213 | 96,1  | 3,9  | 0,63  | 0,15 | 5,3  | 3,1   | 8,4   | 0,63 |
| 214 | 97,0  | 3,0  | 0,27  | 0,36 | 7,8  | 10,10 | 17,8  | 0,44 |
| 220 | 97,6  | 2,4  | 0,06  | 1,50 | 18,5 | 45,6  | 64,1  | 0,29 |
| 233 | 96,85 | 3,15 | 0,03  | 3,50 | 37,1 | 48,1  | 85,2  | 0,44 |
| 236 | 96,85 | 3,15 | 0,02  | 5,25 | 32,8 | 54,2  | 85,0  | 0,39 |
| 235 | 96,85 | 3,15 | 0,009 | 10,0 | 22,8 | 77,2  | 100,0 | 0,23 |

$p$ —2 *ата*;  $I$ —23 *ма*;  $V$ —13 *кв*;  $F$ —900 пер./сек.,  $U \approx 90$  *вт*

|     |       |      |       |      |      |      |      |      |
|-----|-------|------|-------|------|------|------|------|------|
| 216 | 96,5  | 3,5  | 1,37  | 0,07 | 2,3  | 0,8  | 3,1  | 0,74 |
| 211 | 96,5  | 3,5  | 0,63  | 0,15 | 7,2  | 5,2  | 12,4 | 0,58 |
| 207 | 97,2  | 2,8  | 0,09  | 1,06 | 13,7 | 23,8 | 37,5 | 0,37 |
| 228 | 94,5  | 5,5  | 0,03  | 3,1  | 38,5 | 28,4 | 66,9 | 0,57 |
| 229 | 94,5  | 5,5  | 0,02  | 5,0  | 41,6 | 42,3 | 83,9 | 0,49 |
| 241 | 95,95 | 4,05 | 0,014 | 6,5  | 41,7 | 57,2 | 98,9 | 0,41 |
| 237 | 96,85 | 3,15 | 0,014 | 6,5  | 34,3 | 61,3 | 95,6 | 0,36 |
| 230 | 96,85 | 3,15 | 0,009 | 10,0 | 32,3 | 64,8 | 97,1 | 0,33 |

$p$ —3 *ата*;  $I$ —17—18 *ма*;  $V$ —14,5 *кв*;  $F$ —600 пер./сек.,  $U \approx 110$  *вт*

|     |       |      |       |      |      |      |      |      |
|-----|-------|------|-------|------|------|------|------|------|
| 222 | 97,8  | 2,2  | 1,3   | 0,09 | 1,8  | 0,9  | 2,7  | 0,67 |
| 217 | 96,0  | 4,0  | 0,63  | 0,19 | 4,7  | 3,5  | 8,2  | 0,57 |
| 205 | 96,8  | 3,2  | 0,09  | 1,36 | 12,3 | 10,9 | 33,2 | 0,37 |
| 240 | 95,95 | 4,05 | 0,04  | 2,95 | 21,7 | 26,7 | 48,4 | 0,45 |
| 227 | 96,9  | 3,1  | 0,02  | 6,0  | 36,3 | 47,1 | 83,4 | 0,44 |
| 238 | 96,85 | 3,15 | 0,014 | 7,8  | 36,7 | 51,5 | 88,2 | 0,42 |
| 239 | 95,95 | 4,05 | 0,009 | 11,7 | 30,8 | 65,9 | 96,7 | 0,32 |

отсчитывалось по ртутному манометру 7. Соединение металлической трубки, отходящей от игольчатого вентиля 18, со стеклянной было сделано при помощи шлифа 12, уплотненного замазкой из растворимого стекла с окисью цинка. Температура в реакторе почти не менялась от опыта к опыту и равнялась 10–15°. Скорость потока газовой смеси определялась двумя реометрами 8, прокалброванными на 0,20 и 1,70 м<sup>3</sup>/час.

Подвергаясь действию разряда газовая смесь отбиралась для анализа в газовую пипетку 16, давление в которой измерялось ртутным манометром 17.

Нами были проведены опыты при давлениях 1, 2 и 3 атм. При этом скорость потока газовой смеси изменялась от 0,009 до 1,40 м<sup>3</sup>/час, удельная энергия соответственно — от 10–12 до 0,07 вт/л пропущенной газовой смеси в час. Продолжительность каждого опыта составляла 2–3 часа.

Как видно из рис. 2 и таблицы, при увеличении давления в реакторе общее потребление кислорода  $\Delta$  понижалось во всей исследованной области изменения удельной энергии. Кривая выхода воды ( $\Delta - \alpha$ ) (рис. 3) претерпевает аналогичное изменение.

Кривая зависимости потребления кислорода на образование  $H_2O_2$   $\alpha$  (рис. 4) от изменения удельной энергии проходит через максимум, причем высота, ширина и положение максимума меняются с давлением в реакторе при прочих одинаковых условиях.

Так, при 1 атм максимум наступает при  $U/v = 3,5$  вт/л/час и достигает 37,1% (100  $\alpha$ ) от пропущенного кислорода. При 2 атм максимум смещается вправо и достигает 41% при  $U/v = 4,5$  вт/л/час. Наконец, при 3 атм в реакторе максимум становится более размытым и наступает в области значений  $U/v = 6-8$  вт/л/час, достигая 37% от пропущенного кислорода.

В области высоких значений удельной энергии ( $U/v \geq 10$  вт/л/час) значение  $\alpha$  начинает несколько повышаться с ростом давления.

### Выводы

1. При изменении давления в реакторе изменяются величина и положение максимума значения  $\alpha$ . Наибольшее значение  $\alpha$  в данном реакторе достигнуто при 2 атм (42% от пропущенного кислорода).

2. Потребление кислорода и выход воды уменьшаются при повышении давления от 1 до 3 атм в реакторе.

Московский Гос. университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила  
21.II.1961

### ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Семиохин, Канд. дис. МГУ, 1952.
2. Н. И. Кобозев, И. А. Семиохин, Е. Н. Пицхелаури, Сб. «Кинетика и катализ», Изд-во АН СССР, 1960, стр. 83.



# ИССЛЕДОВАНИЕ ГИПЕРАКУСТИЧЕСКИХ И УЛЬТРААКУСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ ПИРИДИН — БЕНЗОЛ

М. С. Тунин и М. И. Шапиронов

Для выяснения молекулярной природы процессов гипер акустической релаксации представляет интерес изучение связи между этими процессами и составом растворов. Такие исследования до настоящего времени не производились. Ниже излагаются результаты измерений скорости распространения гиперзвуковых и ультразвуковых волн, вязкости и коэффициента поглощения звука в растворах бензол — пиридин при 25°. Скорость распространения гиперзвуковых волн  $v$  определялась оптическим методом

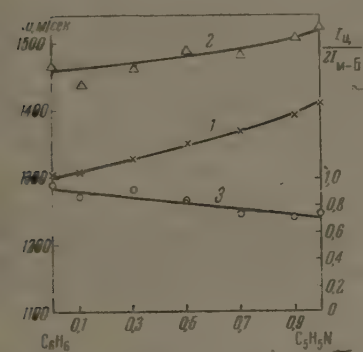


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость скорости: 1 — ультразвука  $v_0$ ; 2 — гиперзвука  $v$  и 3 — отношения интенсивностей компонент релеевского триплета от состава растворов пиридин — бензол ( $I_D/2I_{M-B}$ ).

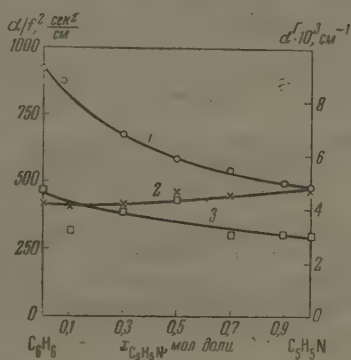


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость: 1 — коэффициента поглощения ультразвука, деленного на квадрат частоты  $\alpha/f^2$ ; 2 — стоксовского  $\alpha_S^D$  и 3 — сверхстоксовского коэффициентов поглощения гиперзвука (частота  $10^{10}$  гц) от состава растворов пиридин — бензол

о данным о тонкой структуре релеевской линии рассеянного света. Методика и условия опытов описаны в [1,2]. При фотографировании тонкой структуры релеевской линии ( $\lambda = 4358 \text{ \AA}$ ) время экспозиции не превышало 20 мин. Показатели преломления бензола и пиридина мало различаются. Поэтому вклад рассеяния на флуктуациях концентрации в центральную компоненту релеевского триплета не существует.

Измерения скорости распространения  $v_0$  и коэффициента поглощения  $\alpha$  в растворах пиридина в бензоле проводились на малоомощной импульсной установке в интервале частот 20,6—34,4 мег. Генератор метровых волн имел выходное напряжение 5 мв — 50 мв. Погрешность измерений с учетом возможных колебаний состава менее при измерениях за счет испарения была равна для скорости звука  $\pm 1\%$  и для поглощения  $\pm 4-6\%$  в зависимости от частоты. Бензол и пиридин были тщательно очищены от примесей и имели следующие свойства: бензол: т. кип.  $80^\circ/760 \text{ мм}$ ,  $\rho_4^{25} 0,8737 \text{ г/см}^3$ ,  $n_D^{20} 1,4979$ ; пиридин: т. кип.  $115^\circ/731 \text{ мм}$ ,  $\rho_4^{25} 0,9778 \text{ г/см}^3$ ,  $n_D^{25} 1,5075$ .

На рис. 1 приведены графики зависимости  $v_0$  и  $v$  от мольных долей  $x$  пиридина в растворе. На рис. 2 представлена зависимость  $\alpha/f^2$  от  $x$ , а на рис. 3 — зависи-

мость от  $x$  коэффициента сдвиговой вязкости растворов. Кроме того, на рис. 1 представлены значения отношения интенсивностей центральной  $I_{\Pi}$  и смещенных  $I_{m-6}$  компонент релеевского триплета, на рис. 2—3 — результаты расчета коэффициентов поглощений  $\alpha_{\eta}^r$  и  $\alpha_{\eta'}^r$  (частота  $10^{10}$  гц) и объемной вязкости  $\eta'$  по формулам:

$$\alpha_{\eta}^r = \frac{\omega^2}{2\rho v_0^3} \frac{4}{3} \eta; \quad (1)$$

$$\alpha_{\eta'}^r = \frac{\omega^2 \tau (v^2 - v_0^2)}{2v_0^3 (1 + \omega^2 \tau^2)}. \quad (2)$$

Уравнение (2), как известно, справедливо при допущении, что акустическая релаксация описывается при помощи одного значения времени релаксации  $\tau$ .

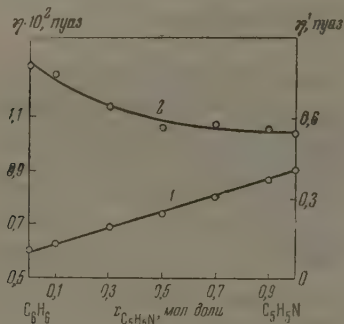


Рис. 3. Изменение: 1 — сдвиговой  $\eta$  и 2 — объемной  $\eta'$  коэффициентов вязкости растворов пиридин—бензол

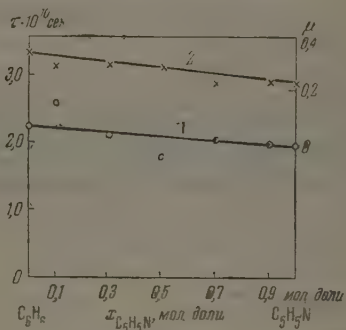


Рис. 4. Зависимость: 1— $\tau$  и 2— $\mu$  от состава растворов пиридин—бензол

На рис. 4 приведены результаты расчета  $\tau$  по уравнению (2) при помощи найденных нами значений  $\alpha$ ,  $\eta$ ,  $v$ ,  $v_0$ . Кроме того, там же представлены результаты расчета  $\mu = \alpha_{\eta'}^r \max \Lambda_c = [\pi (v - v_0)] / v$ , где  $\alpha_{\eta'}^r \max$  — максимальное значение релаксирующей части коэффициента поглощения, а  $\Lambda_c$  — длина звуковой волны в точке максимума  $\alpha_{\eta'}^r$ .

### Выводы

Изучена скорость распространения ультразвуковых и гиперзвуковых волн, коэффициент поглощения звука и вязкость в растворах пиридин—бензол при 25°. Вычислены параметры, характеризующие процесс акустической релаксации в этих растворах.

Московский государственный  
университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила  
7.V.1961

### ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Шахпаронов и М. С. Тунин, «Применение ультразвуки в исследованию вещества». Труды 9-й конференции, вып. 14, Изд. Моск. пед. ин-та, 1961.
2. Л. В. Лапшина и М. И. Шахпаронов, Докл. АН СССР, 137, 830, 1961.

## ТОЧНОЕ УРАВНЕНИЕ ДИАЛИЗА

Л. Б. Дворкин

В последнее время появилось много работ, посвященных исследованию процессов диализа. Насколько нам известно, исследователи во всех случаях исходят из справедливости следующего уравнения:

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{\delta F}{V} (c - c_d). \quad (1)$$

где  $c_0$  — концентрация вещества в диализуемом растворе;  $c_d$  — концентрация вещества в диализате;  $V$  — объем диализуемого раствора;  $\delta, F$  — соответственно коэффициент диализа и площадь мембраны.

Интегрирование уравнения (1) при условии  $c_d = 0$  приводит к выражению

$$c(t) = c_0 e^{-(\delta F/V)t}, \quad (2)$$

где  $c_0$  — начальная концентрация в диализуемом растворе.

Уравнение (1) предполагает, что выход вещества в диализат равен убыли вещества в диализуемом растворе; тем самым пренебрегают той частью диффундирующего вещества, которая поглощается самой мембраной. Между тем ясно, что в начальной стадии опыта это предположение не имеет места (особенно в случае применения толстых мембран). Действительно, уже отмечалось [1], что уравнение (2) не согласуется с данными опыта именно в этой части.

Нашей целью является вывод точного уравнения диализа; вместе с тем, мы дадим удобную для расчетов формулу, справедливую для области малых времен. Анализ этой формулы, при учете имеющегося опытного материала, позволит сделать дополнительные заключения о протекании диализа.

Постановка и решение задачи. Будем рассматривать одномерный поток вещества из диализуемого раствора в диализат, разделенных мембраной с открытой пористостью  $W$ . Геометрия задачи иллюстрируется рисунком (в дальнейшем рассуждения проводим применительно к схеме опыта, приводимой в [1]).

Вместо уравнения (1) для убыли вещества в диализуемом растворе мы должны записать, исходя из условия непрерывности потока,

$$-\frac{dc}{dt} V = F D_1 \frac{\partial c_1}{\partial x} \Big|_{x \rightarrow l_1},$$

где  $c$  и  $c_1$  — соответственно концентрации вещества в диализуемом растворе и мембране;  $D_1$  — коэффициент диффузии в мембране, заполненной чистым растворителем.

Поскольку  $V = F l_2$ , то предыдущее уравнение перепишем так:

$$-\frac{dc}{dt} l_2 = D_1 \frac{\partial c_1}{\partial x} \Big|_{x \rightarrow l_1}. \quad (3)$$

Для  $c_1$  имеем уравнение диффузии

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2}. \quad (4)$$

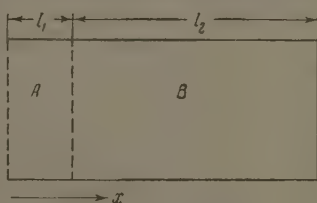
Условия опыта определяют краевые значения следующим образом:

$$c_1 = 0 \quad \text{при} \quad x \rightarrow 0, \quad (5)$$

$$c_1 = Wc \quad \text{при} \quad x \rightarrow l_1 \quad (6)$$

(поглощение происходит только в порах) и начальные

$$c_1 = 0, \quad c = c_0 \quad \text{при} \quad t \rightarrow 0. \quad (7)$$



A — мембрана, B — сосуд с диализуемым веществом, перемешиваемым мешалкой

Применим преобразование Лапласа — Карсона к уравнениям (3) и (4), а также к крайвым значениям (5) и (6):

$$L[F(x, t)] = \bar{F}(x, p) = p \int_0^{\infty} F(x, t) e^{-pt} dt.$$

После преобразования получаем, сохраняя последовательность записи,

$$-l_2 p [-c_0 + \bar{c}] = D_1 \frac{d\bar{c}_1(x, p)}{dx} \Big|_{x=l_1}, \quad (8)$$

$$c_1 = \frac{D_1}{p} \frac{d^2 \bar{c}_1}{dx^2}, \quad (9)$$

$$\bar{c}_1(0, p) = 0, \quad (10)$$

$$c_1(l_1, p) = W \bar{c}(p). \quad (11)$$

Решение уравнения (9) имеет вид:

$$\bar{c}_1 = A_1 e^{\sqrt{(p/D_1)}x} + A_2 e^{-\sqrt{(p/D_1)}x}. \quad (12)$$

С учетом (10) получаем

$$c_1 = 2A_1 \operatorname{sh} \sqrt{\frac{p}{D_1}} x.$$

Из (8) находим

$$A_1 = \frac{l_2 \sqrt{p/D_1} (c_0 - \bar{c})}{\operatorname{ch} \sqrt{p/D_1} l_1}. \quad (13)$$

и, используя (11), окончательно получаем

$$\bar{c} = c_0 - \frac{c_0 W}{W + l_2 \sqrt{p/D_1} \operatorname{th} \sqrt{p/D_1} l_1} \quad (14)$$

или

$$c = c_0 - \frac{F_1(p)}{F_2(p)},$$

где

$$F_1(p) \equiv c_0 W; \quad F_2(p) \equiv W + l_2 \sqrt{\frac{p}{D_1}} \operatorname{th} \sqrt{\frac{p}{D_1}} l_1.$$

$[F_1(p)]/[F_2(p)]$  — мероморфная функция, удовлетворяющая требованиям известной теоремы о разложении оператора [2]. Оригинал, соответствующий изображению в форме (14), имеет вид

$$c(t) = c_0 - \left[ \frac{F_1(0)}{F_2(0)} + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{F_1(p_k)}{p_k F_2'(p_k)} e^{p_k t} \right], \quad (15)$$

где  $p_k$  в нашем случае являются корнями уравнения

$$W + l_2 \sqrt{\frac{p}{D_1}} \operatorname{th} \sqrt{\frac{p}{D_1}} l_1 = 0. \quad (16)$$

Учитывая, что

$$F_1(0) = F_1(p_k) = c_0 W; \quad F_2(0) = W,$$

$$F_2'(p_k) = -\frac{W}{2p_k} + \frac{l_2 l_1}{2D_1} - \frac{l_1}{2l_2} \frac{W^2}{p_k}$$

и полагая  $\sqrt{p_k} = i\alpha_k$ , перепишем (15) так:

$$c(t) = 2c_0 W \sum_{k=1}^{\infty} \frac{e^{-\alpha_k^2 t}}{W + \frac{l_2 l_1}{D_1} \alpha_k^2 + \frac{l_1}{l_2} W^2}, \quad (17)$$

где  $\alpha_k$  являются корнями уравнения

$$\frac{l_2 \alpha_k}{\sqrt{D_1}} \operatorname{tg} \frac{\alpha_k l_1}{\sqrt{D_1}} = W \quad (18)$$

(отметим, что корни уравнения (18) табулированы, см., например, соответствующие номограммы в [3]).

Формула (17) представляется неудобной для практических расчетов, поэтому мы дадим рабочие формулы отдельно как для больших, так и для малых продолжительностей диализа.

### а. Длительный диализ

Этот случай соответствует  $p \rightarrow 0$ . Учитывая, что при малых  $p$

$$\operatorname{th} \sqrt{\frac{p}{D_1}} l_1 \cong \sqrt{\frac{p}{D_2}} l_1,$$

можем переписать общее уравнение для изображения (14) так:

$$\bar{c} \cong \frac{c_0 p}{(p + W D_1 / l_2 l_1)}. \quad (19)$$

В справочнике [2] имеем

$$\frac{p}{p - a} \div e^{at}.$$

Итак, при больших временах  $c$  описывается выражением

$$c = c_0 e^{-(W D / l_1 l_2) t}. \quad (20)$$

Полагая

$$\delta = \frac{W D_1}{l_1},$$

убеждаемся в тождественности уравнений (2) и (20).

### б. Малые продолжительности диализа

Этот случай соответствует  $p \rightarrow \infty$ . Учитывая, что при больших  $p$

$$\operatorname{th} \sqrt{\frac{p}{D_1}} l_1 \cong 1,$$

$W$  всегда меньше единицы, аналогично найдем для изображения

$$\bar{c} \cong c_0 - \frac{c_0 W}{(l_2 / \sqrt{D_1}) \sqrt{p}}.$$

Это изображение является табличным [2]. Окончательно находим

$$c = c_0 \left( 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{l_2} \sqrt{W l_1} \sqrt{\delta} \sqrt{t} \right). \quad (21)$$

В [1] сообщается, что при кратковременных диализах убыль вещества проходит быстрее, нежели при длительных (см. [1], стр. 25, рис. 4). Из формулы (21) следует прямо противоположный вывод. Если названные эксперименты проведены достаточно аккуратно, то результаты их должны свидетельствовать, что коэффициент диализа зависит от концентрации и при малых концентрациях (что имеет место в начале опыта) обладает повышенными значениями. Возможно, названный эффект превышения убыли в какой-то степени обусловлен и поглощением в самом «каркасе» мембраны.

Во всяком случае, в предположениях, служащих обычно исходными при рассмотрении диализа (коэффициент диализа постоянен, поглощение происходит только в порах), в начальной стадии опыта превышения убыли над ее значением при длительных процессах быть не может.

### Выводы

1. Дано точное уравнение диализа, справедливое в общем случае; вместе с тем дано удобное для расчетов асимптотическое представление решения в случае малых времен. Решение сохраняет силу для сколь угодно толстых мембран.

2. На основе полученного решения проведен анализ фактического материала и установлено, что отмеченное экспериментаторами повышенное значение скорости диализа в начальной стадии опыта является парадоксальным, если ограничиться предположениями о постоянстве коэффициента диализа и поглощением исключительно в порах мембраны.

3. Отмеченное противоречие указывает как на непостоянство коэффициента диализа, так и на факт поглощения диффундирующего вещества самим скелетом мембраны. Роль каждого из этих факторов возможно оценить лишь в каждом конкретном случае.

Поступила  
5.V.1961

### ЛИТЕРАТУРА

1. Сб. «Электрокинетические свойства капиллярных систем», Изд-во АН СССР, 1956.
2. В. А. Дяткин и П. И. Кузнецов, Справочник по операционному исчислению, ГИТТЛ, 1951.
3. Е. Янке и Ф. Эмде, Таблицы функций, Физматгиз, 1959.



# РАВНОВЕСИЕ ОРТОСИЛИКАТА НИКЕЛЯ С ОКИСЬЮ УГЛЕРОДА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Б. Г. Лебедев и В. А. Левицкий

Многие металлы приходится добывать из руд, в составе которых содержатся силикаты выплавляемых металлов. Поэтому термодинамические свойства силикатов представляют интерес для выяснения условий их восстановления. В литературе имеется лишь несколько работ [1, 2, 3], в которых рассматриваются процессы восстановления металлов из силикатов. Для накопления новых данных об этих процессах нами было исследовано равновесие реакции восстановления ортосиликата никеля окисью углерода в интервале 800—1100°.

## Экспериментальная часть

В работе [4] показано, что устойчивым химическим соединением в системе NiO—SiO<sub>2</sub> является только ортосиликат никеля Ni<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. Этот препарат готовился нами из закиси никеля и кремнезема марки «х. ч.». Из тщательно перетертой смеси прессовались таблетки под давлением 5000 кг/см<sup>2</sup>, которые затем прокаливались в алундовом тигле в окислительной атмосфере при 1250° в течение 100 час. Полученный таким

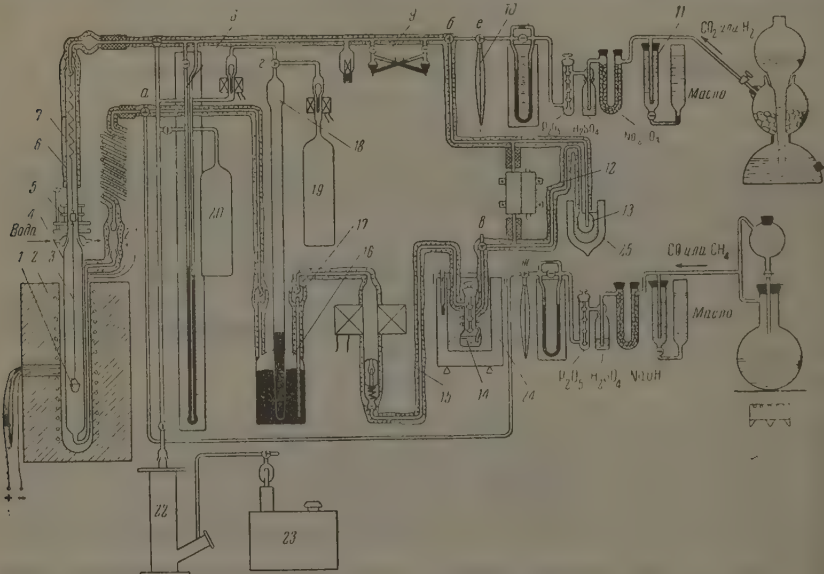


Рис. 1. Схема установки для изучения гетерогенного равновесия: 1 — тигель, 2 — неч, 3 — кварцевая подвеска, 4 — кварцевый реактор, 5 — датчик электронных весов, 6 — паяная трубка, 7 — пружина весов, 8 — манометр, 9 — дифференциальный микрометр для регулирования давления в системе, 10 — емкость для газа, 11 — маностат, 12 — электрический газоанализатор, 13 — дроссель для газа, 14 — сатуратор, 15 — циркуляционный насос, 16 — уравнительный сосуд со ртутью, 17 — ловушка, 18 — сосуд для измерения объема системы, 19, 20 — баллоны для регулирования давления, 21 — термопара, 22, 23 — диффузионный и масляный насосы, 24 — термостат, 25 — сосуд Дьюара.

образом препарат был однороден, имел светло-зеленую окраску и по результатам химического анализа соответствовал формуле  $\text{Ni}_2\text{SiO}_4^*$ .

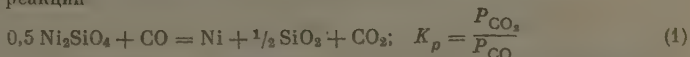
В настоящей работе применялся циркуляционный метод, использованный для изучения гетерогенных равновесий с участием  $\text{CO} - \text{CO}_2$  [5] и  $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$  (пар) [6].

Наша установка, схематически изображенная на рис. 1, позволяла проводить опыты как со смесью  $\text{CO} - \text{CO}_2$ , так и со смесями  $\text{H}_2 - \text{H}_2\text{O}$  (пар) и  $\text{CH}_4 - \text{H}_2$ . Навеска препарата весом 2—3 г загружалась в кварцевый тигель с отверстиями в стенках для лучшего проникновения газа в массу препарата. Тигель подвешивался на кварцевой нити в кварцевый реактор, обогреваемый трубчатой печью.

Регулирование температуры осуществлялось фотоэлектрическим терморегулятором с точностью  $\pm 2^\circ$ . Температура в реакционной зоне измерялась платина-платинородиевой термопарой. Окись углерода получалась путем дегидратации муравьиной кислоты. Для осушки  $\text{CO}$  и очистки ее от

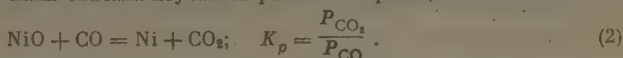
следов  $\text{CO}_2$  применялись колонки с концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  и  $\text{NaOH}$ . Двухокись углерода получалась в аппарате Киппа обычным путем и тщательно осушалась и очищалась. Во время опыта состав циркулирующей газовой смеси непрерывно фиксировался электрическим газовым анализатором, работающим по принципу сравнения теплопроводности исследуемой газовой смеси с теплопроводностью воздуха. Точность анализа составляла 0,2—0,3%. После достижения равновесия из реакционного пространства отбирались контрольные пробы газа для анализа на  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  волнометрическим путем с точностью до 0,1%\*\*. Для устранения ермической диффузии газовая смесь при подборе на контрольный химический анализ подвергалась закалке. Термодиффузия газов в реакторе элиминировалась циркуляцией газовой смеси в установке и отводом ее из реактора через капилляр.

Равновесие реакции



достигалось как со стороны восстановления ортосиликата никеля, так и со стороны окисления никеля. В тигле после каждого опыта визуально обнаруживались светло-серый  $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$  и смесь  $\text{Ni}$  и  $\text{SiO}_2$  темно-серого цвета. При помощи магнита из этой смеси можно было выделить восстановленный никель.

В целях проверки работы аппаратуры и для сопоставления термодинамических свойств  $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$  и  $\text{NiO}$  нами сначала изучалось равновесие реакции



Вычисленные из наших экспериментальных данных константы равновесия реакции (2) хорошо укладываются на прямую в координатах  $\lg K_p - 1/T$ . Как видно из рис. 2, полученные данные хорошо согласуются с литературными [7, 8, 9].

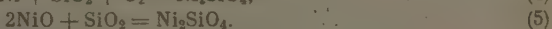
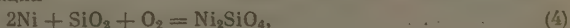
Опыты по восстановлению  $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$  окисью углерода вместе с их подготовкой занимали 10—12 час. и повторялись 2—3 раза. Равновесное состояние системы выдерживалось 3—5 час. Результаты опытов представлены в таблице. Опытные значения констант равновесия реакции (1) с точностью  $\pm 2\%$  можно представить уравнением

$$\lg K_p = \frac{1661}{T} - 0,0277 \quad (3)$$

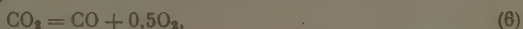
Нижняя прямая на рис. 2 изображает зависимость  $\lg K_p$  от  $1/T$  для этой реакции

### Обсуждение результатов

Энергетическая устойчивость ортосиликата никеля характеризуется изменением стандартного потенциала реакции



Приняв по [10] для реакции



\* Химический анализ проводился в лаборатории технического анализа Московского института стали.

\*\* Эти данные служили для расчета констант равновесия исследуемых реакций.

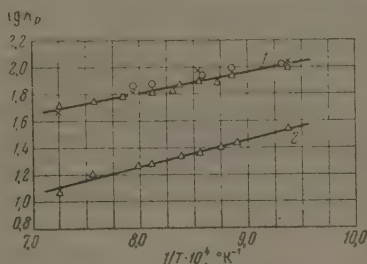


Рис. 2. Зависимость логарифма константы равновесия реакций (1) и (2) от температуры: O — данные [7], x — данные [9], Δ — наши данные

| $t, ^\circ\text{C}$ | Равновесный состав газовой смеси, % |                 | $K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}$ | $t, ^\circ\text{C}$ | Равновесный состав газовой смеси, % |                 | $K_p = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}}$ |
|---------------------|-------------------------------------|-----------------|---|---------------------|-------------------------------------|-----------------|---|
|                     | CO                                  | CO <sub>2</sub> |   |                     | CO                                  | CO <sub>2</sub> |   |
| 800                 | 2,8                                 | 97,2            | 34,7  | 950                 | 4,7                                 | 95,3            | 20,3  |
| 850                 | 3,3                                 | 96,7            | 29,3  | 980                 | 4,9                                 | 95,1            | 19,4  |
| 870                 | 3,7                                 | 96,3            | 26,0  | 1050                | 5,4                                 | 94,6            | 17,5  |
| 900                 | 4,0                                 | 96,0            | 24,0  | 1100                | 6,0                                 | 94,0            | 15,7  |
| 920                 | 4,2                                 | 95,8            | 22,8  |                     |                                     |                 |   |

$\Delta G_6^\circ = 67500 - 20,75T$  и комбинируя  $\Delta G_6^\circ$  с  $\Delta G_1^\circ$  и  $\Delta G_2^\circ$  для реакций (1) и (2), можно получить изменение изобарных потенциалов реакций (4) и (5) для интервала 800—1100°:

$$\Delta G_4^\circ = -119800 + 39,35T \text{ и } \Delta G_5^\circ = -4932 - 0,267T.$$

Для вычисления стандартных значений  $\Delta H_{298}^\circ$  и  $\Delta G_{298}^\circ$  реакций образования  $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$  по уравнениям (4) и (5) мы взяли теплоемкость  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{NiO}$  и  $\text{Ni}$  из [11]. Данных по теплоемкости  $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$  в литературе нет. Однако большая аналогия в химических свойствах и строении кристаллической решетки  $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$  и  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  позволяет принять теплоемкость  $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$ , равной теплоемкости  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$  по [11]. Тогда для реакции (4) получаем:  $\Delta H_{298}^\circ(4) = -124$  ккал/моль,  $\Delta G_{298}^\circ(4) = -110$  ккал/моль, а для реакции (5):  $\Delta H_{298}^\circ(5) = -7,0$  ккал/моль,  $\Delta G_{298}^\circ(5) = -6,4$  ккал/моль. Комбинируя уравнение реакции (4) с уравнением реакции



для которой  $\Delta H_{298}^\circ = -205,4$  ккал/моль и  $\Delta G_{298}^\circ = -192,4$  ккал/моль по [12], находим для реакции



$$\Delta H_{298}^\circ(8) = -329,4 \text{ ккал/моль и } \Delta G_{298}^\circ(8) = -302,4 \text{ ккал/моль.}$$

### Выводы

1. Циркуляционным методом с применением автоматического газоанализатора в интервале 800—1100° изучено равновесие реакции восстановления ортосиликата никеля.

2. Зависимость  $\lg K_p$  от  $1/T$  реакции (1) выражается уравнением (3).

3. Полученные значения стандартных термодинамических функций равны:

$$\text{для реакции (4): } \Delta H_{298}^\circ = -124 \text{ ккал/моль, } \Delta G_{298}^\circ = -110 \text{ ккал/моль;}$$

$$\text{для реакции (5): } \Delta H_{298}^\circ = -7,0 \text{ ккал/моль, } \Delta G_{298}^\circ = -6,4 \text{ ккал/моль;}$$

$$\text{для реакции (8): } \Delta H_{298}^\circ = -329,4 \text{ ккал/моль, } \Delta G_{298}^\circ = -302,4 \text{ ккал/моль.}$$

Московский институт стали  
Московский государственный  
университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила  
10.V.1961

### ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Шенк и сотр., ДОМЕЗ, 10, 1932.
2. А. П. Любан и М. М. Лейбович, Изв. АН СССР, 63, 1, 1938.
3. А. С. Тумарев, Проблемы металлургии, Изд-во АН СССР, 1953.
4. Д. П. Григорьев, Бюл. Моск. о-ва испытателей природы, 15, 2, 149, 1937.
5. Б. Г. Лебедев, Химические и термические методы обработки стали, Сб. трудов Моск. ин-та стали, ОНТИ, 1938, 178.
6. Т. Н. Резухина, Я. И. Герасимов и Ю. П. Симанов, Вестн. Моск. ун-та, № 6, 103, 1949.
7. Д. П. Богацкий, Металлург, 1, 90, 1937.
8. Д. П. Богацкий, Металлург, 2, 18, 1938.
9. K. Kiukkola, C. Wagner, J. Amer. Electrochem. Soc., 104, 6, 1957.
10. H. Peters, H. Möbius, Z. phys. Chem., 209, 298, 1958.
11. О. Кубашевский и Э. Эванс, Термохимия в металлургии. Изд. иностр. лит., 1954.
12. Selected values of thermodynamic properties, Circular of National Bureau of Standards, 1952, 500.

ПЛОТНОСТЬ НЕКОТОРЫХ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ  $KF \cdot HF$ 

И. А. Семерикова и А. Ф. Алабышев

Система расплавов  $KF \cdot HF$  представляет большой интерес для современной химической технологии. Однако физико-химические свойства этих расплавов изучены еще недостаточно. В литературе имеются лишь данные по плавкости, плотности и электропроводности системы.

Плотность системы  $KF \cdot HF$  исследована в узких пределах концентрации компонентов от 37,8 до 39,6 вес. %  $HF$ , температур от 84 до 100° [1], что совершенно недостаточно для изучения строения системы и для практических целей.

В настоящей работе была расширена область исследований от 34 до 45 вес. %  $HF$  интервале температур от температуры плавления системы с перегревом на 80°.

## Экспериментальная часть

Плотность расплавов может быть измерена методом гидростатического взвешивания и пикнометра [2, 1]. Так как система  $KF \cdot HF$  обладает большой упругостью пара, метод гидростатического взвешивания к ней неприменим. Нами был использован метод пикнометра с электрической фиксацией уровня расплава (см. ниже).

Образцы расплава готовились из х. ч. бифторида калия и технического фтористого водорода с последующей многочасовой проработкой электролизом при пониженной плотности тока для освобождения от влаги и примесей.

Пикнометр заполнялся расплавом, помещался в глицериновую баню, в которой поддерживалась требуемая температура, центрировался в бане на тефлоновой прокладке и закрывался крышкой из тефлона с отверстием по центру диаметром 1 мм. В отверстие опускалась платиновая проволока диаметром 0,5 мм, длиной 150 мм, укрепленная трехходовым суппорте, позволяющем изменять координаты и центрировать проволоку.

Пикнометр и платиновая проволока последовательно соединялись с сухой батареей и катодным вольтметром. При опускании проволоки в носик пикнометра в момент касания ее с расплавом замыкалась электрическая цепь. При этом фиксировалась глубина погружения проволоки. По глубине погружения проволоки и градуировочному графику определялся объем пикнометра.

Плотности расплавов системы  $KF \cdot HF$ 

| Содержа-<br>ние HF |           | $t, ^\circ C$ |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       | Температур-<br>ный коэффи-<br>циент,<br>$\rho/\text{см}^3 \cdot \text{град}$ |
|--------------------|-----------|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--|
| мол.<br>%          | вес.<br>% | 80            | 90    | 100   | 110   | 120   | 130   | 140   | 150   | 160   | 170   | 180   | 190   |  |
| 3,4                | 45,3      | 1,861         | 1,850 | 1,837 | 1,828 | 1,819 | 1,810 |       |       |       |       |       |       | 0,00100  |
| 0,1                | 44,5      | 1,866         | 1,855 | 1,847 | 1,836 | 1,826 | 1,818 |       |       |       |       |       |       |  |
| 1,0                | 43,5      | 1,886         | 1,876 | 1,865 | 1,854 | 1,842 | 1,837 |       |       |       |       |       |       |  |
| 1,1                | 43,2      | 1,889         | 1,880 | 1,870 | 1,856 | 1,846 | 1,835 |       |       |       |       |       |       |  |
| 1,6                | 42,8      | 1,895         | 1,886 | 1,873 | 1,862 | 1,851 | 1,840 |       |       |       |       |       |       |  |
| 1,8                | 42,5      | 1,893         | 1,880 | 1,870 | 1,857 | 1,846 | 1,835 |       |       |       |       |       |       |  |
| 2,2                | 42,1      | 1,892         | 1,884 | 1,875 | 1,860 | 1,851 | 1,843 |       |       |       |       |       |       |  |
| 2,6                | 41,2      | 1,892         | 1,880 | 1,870 | 1,860 | 1,850 | 1,839 |       |       |       |       |       |       |  |
| 3,5                | 40,9      | 1,894         | 1,888 | 1,870 | 1,869 | 1,860 | 1,848 |       |       |       |       |       |       |  |
| 4,4                | 39,7      | 1,910         | 1,900 | 1,890 | 1,881 | 1,868 | 1,859 |       |       |       |       |       |       |  |
| 4,8                | 39,2      | 1,946         | 1,926 | 1,915 | 1,903 | 1,893 | —     |       |       |       |       |       |       | 0,00107  |
| 5,6                | 38,4      | —             | —     | 1,940 | 1,929 | 1,917 | 1,908 | 1,896 | 1,886 |       |       |       |       | 0,00110  |
| 6,2                | 37,8      | —             | —     | 1,968 | 1,956 | 1,947 | 1,930 | 1,919 | 1,906 |       |       |       |       | 0,00124  |
| 7,5                | 36,5      | —             | —     | —     | —     | —     | 1,954 | 1,942 | 1,930 | 1,913 | 1,904 |       |       | 0,00139  |
| 9,8                | 34,3      | —             | —     | —     | —     | —     | —     | —     | 1,946 | 1,929 | 1,914 | 1,898 | 1,883 | 0,00158  |



Пикнометр был отградуирован по 5%-ному раствору  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , уд. вес 1,0467 при  $20^\circ$  и определены объемы, соответствующие разным глубинам погружения проволоки.

При расчете была внесена поправка на объемное расширение сосуда при повышении температуры. Расплав нагревался на  $60\text{--}80^\circ$  выше температуры плавления.

Измерения производились через каждые  $10^\circ$ . Контроль, регулирование и поддержание требуемой температуры осуществлялись контактным термометром и терморегулятором с электронным реле.

Температура регулировалась с точностью  $\pm 1^\circ$ . Содержание фтористого водорода определялось в начале и в конце опыта отбором пробы непосредственно из пикнометра. Опытами было установлено, что состав образца расплава почти не менялся за время измерений, несмотря на большую летучесть системы. Отклонения можно отнести за счет погрешностей измерений.

Результаты измерений. Полученные данные по плотности расплавов системы  $\text{KF} \cdot \text{HF}$  в зависимости от состава и температуры собраны в таблицу и представлены на рис. 1 и 2.

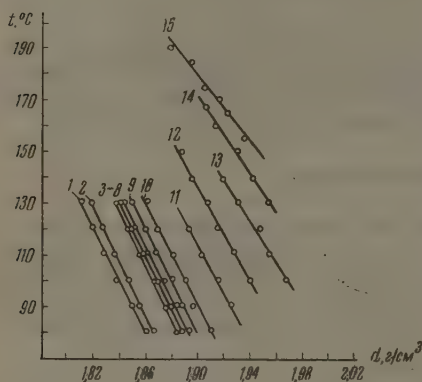


Рис. 1

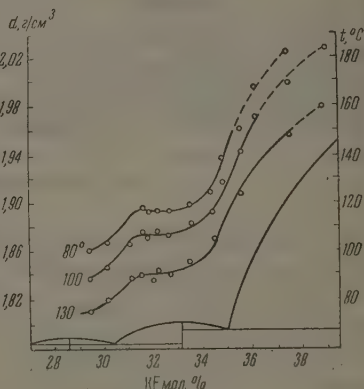


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость плотности системы расплавов от температуры и состава (содержание HF в вес. %): 1 — 45,3; 2 — 44,5; 3 — 43,5; 4 — 43,2; 5 — 42,8; 6 — 42,5; 7 — 42,1; 8 — 41,2; 9 — 40,9; 10 — 39,7; 11 — 39,2; 12 — 38,4; 13 — 37,8; 14 — 36,5; 15 — 34,3

Рис. 2. Диаграмма плавкости и изотерма плотности расплавов системы  $\text{KF} \cdot \text{HF}$  в области изученных концентраций

У всех исследованных расплавов плотность понижается с повышением температуры прямолинейно, так, например, для 33,5 мол. % KF (41 вес. % HF) при изменении температуры от  $80$  до  $130^\circ$  плотность падает от  $1,894$  до  $1,848$  г/см<sup>3</sup>. Плотность увеличивается с ростом концентрации KF, например, при увеличении содержания KF от 29,4 до 36,2 мол. % при  $100^\circ$  плотность меняется от  $1,834$  до  $1,968$  г/см<sup>3</sup>.

Угол наклона прямых, выражающих зависимость плотности от температуры в пределах изменения концентрации KF от 29,4 до 34,5 мол. %, остается постоянным (температурный коэффициент  $100 \cdot 10^{-5}$  г/см<sup>3</sup> · град), а затем, растет при дальнейшем повышении концентрации KF до 39,8 мол. %, и температурный коэффициент изменяется от  $100 \cdot 10^{-5}$  г/см<sup>3</sup> · град при 34,4 мол. % KF до  $158 \cdot 10^{-5}$  г/см<sup>3</sup> · град при 39,8 мол. % KF (см. таблицу).

На рис. 2 приведены изотермы плотности системы в изученном интервале концентраций.

Изотермы для всех температур имеют s-образный характер и по своему виду могут быть отнесены к иррациональным системам. В пределах концентраций от 31,1 мол. % KF (43,2 вес. % HF) до 32,8 мол. % KF (40,8 вес. % HF) плотность меняется очень мало и на кривых появляются почти горизонтальный участок, что соответствует образованию на кривой ликвидуса соединения состава  $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$  ( $d_{100} = 1,875$ ).

Образование этого соединения подтверждается также изменением температурного коэффициента. Подъем изотерм по ту и другую сторону от горизонтального участка отвечает переходу через эвтектику и образованию соответственно в твердой фазе химических соединений  $\text{KF} \cdot \text{HF}$  и  $2\text{KF} \cdot 5\text{HF}$ .



## Выводы

1. Методом пикнометра с электрической фиксацией уровня расплава измерена плотность расплавленных смесей  $KF \cdot HF$  в области концентрации фтористого водорода 34 до 45 вес. %.
2. В этой области изотермы плотности имеют s-образный характер и горизонтальный участок соответствует образованию на кривой ликвидуса химического соединения  $F \cdot 2HF$ .
3. Вычислен температурный коэффициент изменения плотности.

Государственный институт прикладной  
химии

Поступила

11.V.1961

## ЛИТЕРАТУРА

- W. C. Schumb, R. C. Ioung, K. I. Radimer, Ind. Eng. Chem., 1947.  
А. И. Беляев и др., Физическая химия расплавленных солей, Металлургиздат, 1957.  
Cady, J. Amer. Chem. Soc., 56, 1931, 1934.

## ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ И СОРТА УГЛЯ В КИНЕТИКЕ АДСОРБЦИИ ЙОДА ИЗ ПОТОКА РАСТВОРОВ

Н. А. Катаева и А. Н. Харин

В предыдущей работе нами была исследована внутридиффузионная кинетика адсорбции йода из воды, этилового спирта, бензола и четыреххлористого углерода на зернах углей БАУ, КАД и АГ ( $d = 0,25$  см). Опыты проводились при энергичном взбалтывании навесок углей в больших объемах растворов [1, 2].

В настоящей работе изучалась кинетика адсорбции йода из потока растворов слоев углей толщиной в 1—2 зерна при условиях проведения опытов, описанных в [1, 2]. Методика исследований описана в [3].

Цель настоящей работы — выяснение роли растворителя в кинетике адсорбции йода из потока растворов и установление относительной роли внешнего и внутреннего

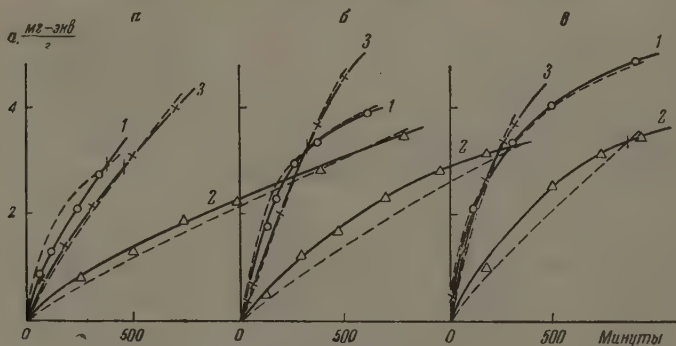


Рис. 1. Кинетика адсорбции йода из водных растворов: а — на угле АГ; б — на угле КАД; в — на угле БАУ; 1 — внутридиффузионная кинетика на зернах с  $d = 0,25$  см; 2 — кинетика адсорбции из потока на зернах с  $d = 0,25$  см; 3 — кинетика адсорбции из потока на зернах с  $d = 0,11$  см

переноса в зависимости от рода угля и жидкой среды. Это стало особенно интересным после установления различия в механизме диффузии йода и роли пористости углей, при внутридиффузионной кинетике адсорбции его из водных и неводных растворов [1, 2].

Опыты по кинетике адсорбции йода из потока растворов проводились на двух фракциях зерен каждого из углей со средним диаметром зерен 0,25 и 0,11 см. Вторая фракция получалась из первой. Удельная скорость потока растворов йода  $\alpha$  во всех опытах равнялась 0,0667 см/сек (рассчитана на 1 см<sup>2</sup> сечения слоя угля). Результаты этих опытов приведены в табл. 1. Каждое число является средним из 2—3 определений адсорбции  $a$  йода на навесках углей к моменту времени  $t$ . Отклонения от среднего значения при адсорбции из водных растворов были 0,1, а из неводных растворов — 0,01 мг-экв/г.

На рис. 1 изображены кривые кинетики адсорбции йода из потока на зернах с  $d = 0,11$  см (3), из потока на зернах с  $d = 0,25$  см (2) и для сравнения — при внутридиффузионной кинетике на зернах с  $d = 0,25$  см (1) по результатам работы [1, 2]. На рис. 2—4 изображены соответствующие кривые адсорбции йода из неводных растворов на углях БАУ, КАД и АГ соответственно. При рассмотрении рис. 1 находим, что линии 2 лежат значительно ниже линий 1, они приближаются к линиям 1 на рис. 2 и 3 и практически совпадают с линиями 1 на рис. 4. Формы кривых 3 на рис. 1 характерны для внешнедиффузионного режима, т. е. приближаются по форме к кривым 1 и 2.

Таблица 1

## Кинетика адсорбции йода из потока растворов

| Растворы в H <sub>2</sub> O |                     | Растворы в C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH |                     | Растворы в C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> |                     | Растворы в CCl <sub>4</sub> |                     |
|-----------------------------|---------------------|---|---------------------|--|---------------------|-----------------------------|---------------------|
| время, мин.                 | адсорбция, мг-экв/г | время, мин.                                 | адсорбция, мг-экв/г | время, мин.                              | адсорбция, мг-экв/г | время, мин.                 | адсорбция, мг-экв/г |
| На зернах с d = 0,25 см     |                     |   |                     |  |                     |                             |                     |
| На угле БАУ                 |                     |   |                     |  |                     |                             |                     |
| 180                         | 1,03                | 60  | 0,12                | 180                                      | 0,31                | 180                         | 0,25                |
| 480                         | 2,64                | 180   | 0,30                | 300                                      | 0,38                | 360                         | 0,38                |
| 720                         | 3,23                | 540   | 0,465               | 480                                      | 0,48                | 690                         | 0,59                |
| 840                         | 3,44                | 720   | 0,57                | (670)                                    | 0,545               | 870                         | 0,68                |
| 900                         | 3,49                | —   | —                   | 720                                      | 0,55                | 1200                        | 0,80                |
| На угле КАД                 |                     |   |                     |  |                     |                             |                     |
| 120                         | 0,45                | 180   | 0,19                | 60                                       | 0,20                | 60                          | 0,21                |
| 300                         | 1,23                | 300   | 0,27                | 180                                      | 0,30                | 180                         | 0,31                |
| 480                         | 1,70                | 480   | 0,30                | 300                                      | 0,32                | 480                         | 0,44                |
| 720                         | 2,37                | 720   | 0,32                | 480                                      | 0,38                | 720                         | 0,48                |
| 960                         | 2,86                | 1080  | 0,37                | 720                                      | 0,41                | 1020                        | 0,54                |
| 1200                        | 3,22                | 1450  | 0,405               | 1080                                     | 0,45                | 1450                        | 0,585               |
| 1290                        | 3,32                | —   | —                   | 1360                                     | 0,47                | —                           | —                   |
| На угле АГ                  |                     |   |                     |  |                     |                             |                     |
| 240                         | 0,79                | 120   | 0,10                | 60                                       | 0,13                | 300                         | 0,35                |
| 480                         | 1,30                | 240   | 0,13                | 180                                      | 0,19                | 720                         | 0,42                |
| 720                         | 1,88                | 480   | 0,16                | 300                                      | 0,23                | 960                         | 0,46                |
| 960                         | 2,22                | 720   | 0,21                | 480                                      | 0,26                | 1300                        | 0,475               |
| 1200                        | 2,42                | 1440  | 0,26                | 720                                      | 0,26                | —                           | —                   |
| 1400                        | 2,89                | 1980  | 0,31                | 1200                                     | 0,34                | —                           | —                   |
| 1800                        | 3,59                | —   | —                   | 1400                                     | 0,36                | —                           | —                   |
| На зернах с d = 0,11 см     |                     |   |                     |  |                     |                             |                     |
| На угле БАУ                 |                     |   |                     |  |                     |                             |                     |
| 60                          | 1,33                | 60  | 0,19                | 60                                       | 0,31                | 60                          | 0,21                |
| 180                         | 2,77                | 180   | 0,41                | 180                                      | 0,50                | 180                         | 0,54                |
| 255                         | 3,44                | (200)                                       | 0,465               | 210                                      | 0,545               | 420                         | 1,00                |
| 300                         | 3,77                | 240   | 0,48                | 300                                      | 0,60                | 480                         | 1,16                |
| —                           | —                   | 400   | 0,56                | —  | —                   | 600                         | 1,29                |
| На угле КАД                 |                     |   |                     |  |                     |                             |                     |
| 30                          | 0,37                | 60  | 0,18                | 30                                       | 0,20                | 60                          | 0,29                |
| 60                          | 0,63                | 180   | 0,30                | 60                                       | 0,24                | 180                         | 0,34                |
| 180                         | 2,06                | 300   | 0,35                | 180                                      | 0,33                | 300                         | 0,50                |
| (318)                       | 3,32                | 440   | 0,405               | 300                                      | 0,38                | 480                         | 0,53                |
| 360                         | 3,70                | 720   | 0,44                | 480                                      | 0,47                | (500)                       | 0,585               |
| 480                         | 4,67                | —   | —                   | —  | —                   | 900                         | 0,65                |
| На угле АГ                  |                     |   |                     |  |                     |                             |                     |
| 60                          | 0,71                | 60  | 0,13                | 60                                       | 0,18                | —                           | —                   |
| 180                         | 1,42                | 180   | 0,22                | 180                                      | 0,30                | —                           | —                   |
| 300                         | 2,12                | 300   | 0,27                | 360                                      | 0,35                | —                           | —                   |
| (440)                       | 2,89                | 570   | 0,31                | 400                                      | 0,36                | —                           | —                   |
| 480                         | 3,11                | 720   | 0,32                | —  | —                   | —                           | —                   |
| 720                         | 4,03                | —   | —                   | —  | —                   | —                           | —                   |

Для анализа полученных результатов мы вычисляли по точкам половинного насыщения ( $a = 0,5 a_0$ ) эффективные кинетические коэффициенты  $\beta$  из уравнения

$$\beta t = \frac{a}{c_0 + y_1} + \frac{zy_1}{(c_0 + y_1)^2} \ln \frac{c_0 z}{c_0 z - a(c_0 + y_1)} \quad (1)$$

Это уравнение получается из уравнения кинетики

$$\frac{da}{dt} = \beta (c_0 - y)$$

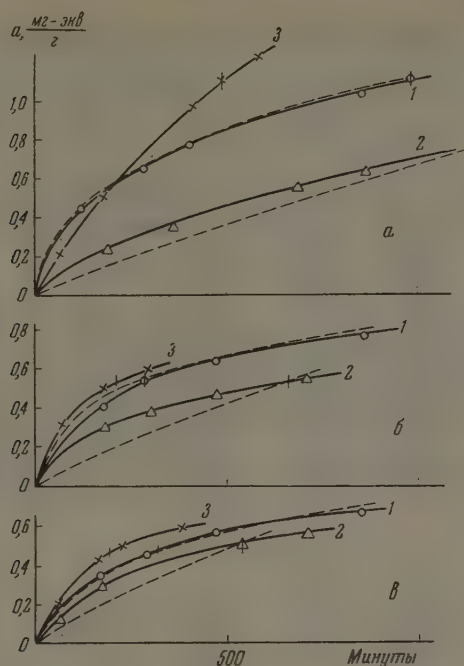


Рис. 2. Кинетика адсорбции йода на угле БАУ из неводных растворов (нумерация линий такая же, как на рис. 1). а — из  $\text{CCl}_4$ , б — из  $\text{C}_6\text{H}_6$ , в — из  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

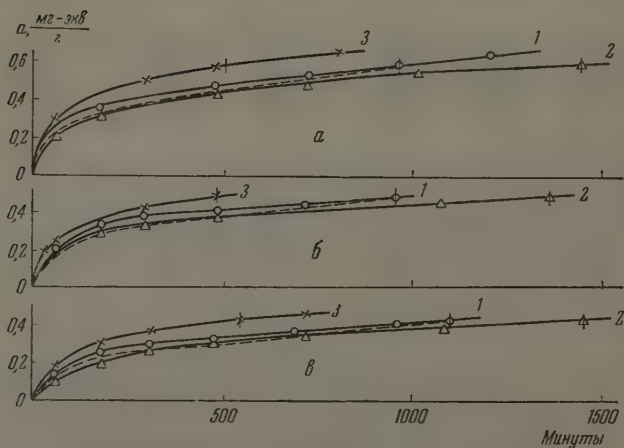


Рис. 3. Кинетика адсорбции йода на угле КАД из неводных растворов (нумерация линий такая же, как на рис. 1; обозначения а, б, в такие же, как на рис. 2)

для случая лангмюровских изотерм  $a = zy / (y_1 + y)$  при постоянном  $\bar{C}_0$ . Константы  $\alpha$  и  $y_1$  приведены в табл. 2 нашей работы [1].

В условиях опытов со слоями толщиной в 1—2 зерна  $C_0$  остается практически постоянной, равной концентрации подаваемого раствора. Значения  $\beta$  и времени поло-инного насыщения приведены в табл. 2.

Таблица 2

Кинетические коэффициенты адсорбции и относительная роль внешней и внутренней массопередач

| Уголь  | БАУ, $\Delta = 0,21$ г/см <sup>3</sup> |                                   |                               |                  | КАД, $\Delta = 0,35$ г/см <sup>3</sup> |                                   |                               |                  | АГ, $\Delta = 0,52$ г/см <sup>3</sup> |                                   |                               |                  |
|--|--|-----------------------------------|-------------------------------|------------------|--|-----------------------------------|-------------------------------|------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|------------------|
|  | Н <sub>2</sub> O                       | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ·OH | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> | CCl <sub>4</sub> | Н <sub>2</sub> O                       | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ·OH | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> | CCl <sub>4</sub> | Н <sub>2</sub> O                      | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ·OH | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> | CCl <sub>4</sub> |
| $\alpha, \text{мг-экв/г}$<br>$= a_0 \Delta c_0$                  | 6,88                                   | 0,93                              | 1,09                          | 2,32             | 6,65                                   | 0,81                              | 0,94                          | 1,17             | 5,78                                  | 0,62                              | 0,72                          | 0,95             |
| $D_{\text{эф}} \text{ см}^2/\text{сек} \cdot 10^7$               | 1445                                   | 195                               | 229                           | 487              | 2328                                   | 284                               | 330                           | 410              | 3006                                  | 341                               | 375                           | 493              |
|  | 0,265                                  | 0,245                             | 0,271                         | 0,083            | 0,230                                  | 0,072                             | 0,083                         | 0,083            | 0,210                                 | 0,040                             | 0,066                         | 0,080            |
| Из потока при $\alpha = 0,0667$ см/сек на зернах с $d = 0,25$ см |  |                                   |                               |                  |  |                                   |                               |                  |                                       |                                   |                               |                  |
| Время насыщения до $= 0,5a_0$ , мин.                             | 840                                    | 540                               | 670                           | 1200*            | 1290                                   | 1450                              | 1360                          | 1450             | 1400                                  | 1980                              | 1400                          | 1300             |
| $\beta, \text{сек.}^{-1} \cdot 10^3$                             | 14,7                                   | 3,0                               | 3,2                           | 2,6              | 16,0                                   | 1,7                               | 2,2                           | 2,6              | 21,0                                  | 1,5                               | 2,3                           | 3,6              |
| $\beta', \text{сек.}^{-1} \cdot 10^3$                            | 36,8                                   | 4,6                               | 6,0                           | 3,9              | 52,0                                   | 2,1                               | 2,7                           | 3,3              | 62,0                                  | 1,3                               | 2,4                           | 3,8              |
| $\beta'', \text{сек.}^{-1} \cdot 10^3$                           | 24,4                                   | 8,7                               | 6,9                           | 7,7              | 23,4                                   | 8,9                               | 11,7                          | 11,8             | 31,4                                  | —                                 | —                             | —                |
| $\beta'/\beta''$   | 0,66                                   | 1,90                              | 1,15                          | 1,97             | 0,45                                   | 4,23                              | 4,34                          | 3,57             | 0,51                                  | большие                           |                               |                  |
| $A$  | 1,76                                   | 0,68                              | 0,41                          | 0,54             | 1,70                                   | 0,70                              | 0,70                          | 0,82             | 2,27                                  | —                                 | —                             | —                |

Из потока при  $\alpha = 0,0667$  см/сек на зернах с  $d = 0,11$  см

|  |       |      |      |      |       |      |      |      |       |      |      |   |
|--|-------|------|------|------|-------|------|------|------|-------|------|------|---|
| Время насыщения до $= 0,5 a_0$ , мин.  | 255   | 200  | 210  | 480  | 318   | 440  | 480  | 500  | 440   | 570  | 400  | — |
| $\beta, \text{сек.}^{-1} \cdot 10^3$   | 48,0  | 8,4  | 10,0 | 7,1  | 65,0  | 5,7  | 6,3  | 7,5  | 67,0  | 5,3  | 8,5  | — |
| $\beta', \text{сек.}^{-1} \cdot 10^3$  | 190,0 | 23,7 | 30,8 | 20,0 | 266,0 | 10,1 | 13,6 | 16,9 | 315,0 | 6,8  | 12,3 | — |
| $\beta'', \text{сек.}^{-1} \cdot 10^3$ | 64,0  | 13,2 | 15,0 | 11,0 | 85,0  | 13,0 | 11,9 | 13,5 | 85,0  | 24,0 | 27,0 | — |
| $\beta'/\beta''$                       | 0,34  | 0,56 | 0,49 | 0,55 | 0,32  | 1,28 | 0,87 | 0,80 | 0,27  | 3,5  | 2,2  | — |
| $A$                                    | 1,37  | 0,32 | 0,26 | 0,23 | 1,82  | 0,30 | 0,21 | 0,29 | 1,82  | 0,56 | 0,47 | — |

\* При  $a/a_0 = 0,35$ .

Погрешности в определениях  $\beta$  при адсорбции из водных растворов остаются такими же, как и в работах [4 и 3] (этот вопрос подробно рассмотрен в [4]), т. е. порядка —6%. При адсорбции из неводных растворов погрешности раза в два больше для глей КАД и АГ ( $d = 0,25$  см), для которых кривые кинетики сильно вытягиваются вдоль оси абсцисс (рис. 3 и 4).

В верхней части табл. 2 приведены равновесные с  $C_0 = 0,001$  мг-экв/мл адсорбции  $\alpha$ , коэффициенты адсорбции  $\Gamma$  и эффективные коэффициенты внутренней диффузии  $D_{\text{эф}}$  по опытам работ [1, 2]. По этим значениям  $\Gamma$  и  $D_{\text{эф}}$  вычислялись кинетические коэффициенты внутреннего переноса  $\beta''$  по уравнению

$$\beta'' = \frac{KD_{\text{эф}}\Gamma}{d^2}, \quad (2)$$

где коэффициент пропорциональности  $K$  зависит от формы зерен. Зерна наших углей имели неопределенную форму (в том числе и подвергавшийся предварительной обработке уголь АГ). Мы использовали значение  $K$ , равное 60, которое получается для ферических зерен, если в знаменатель уравнения (2) подставлять значение истинного параметра сфер\*. В наших вычислениях подставлялись «средние диаметры» зерен по массе (0,25 и 0,11 см). В табл. 2. приведены эти значения  $\beta''$ , а также значения кинетических коэффициентов внешнего переноса  $\beta$  для всех случаев, где, хоть в какой-то

\* По Швелеву [5], время запаздывания при внутридиффузионном режиме  $\tau = c_2 d^2 / D$  и  $\beta'' = \Gamma / \tau = (1 / c_2) (\Gamma D / d^2)$ , где  $C_2 = 3/80$  и  $d$  — обобщенный диаметр ферических зерен, равный  $2/3$  от истинного. Если в знаменатель подставлять значение истинного диаметра, то формула (2) запишется так:  $\beta'' = (80/3) (3/2)^2 (\Gamma D / d^2) = 60 \Gamma D / d^2$ . Таким образом,  $K = 60$ . Такое же значение  $K$  получается и при вычислениях его из работы [6].



мере, обнаруживалось его влияние. Для вычисления  $\beta'$  мы пользовались уравнением

$$\beta' = \frac{\beta\beta''}{\beta'' - \beta}, \quad (3)$$

получающимся из уравнения

$$1/\beta = 1/\beta' + 1/\beta'',$$

обосновываемого для последовательно идущих внешнего и внутреннего переносов сорбирующихся веществ [7, 8].

При адсорбции йода из водных растворов  $\beta''$  велики во всех случаях и  $\beta$  значительно меньше  $\beta''$ . Отношения  $\beta'/\beta''$  меньше 1 и мало отличаются для разных углей

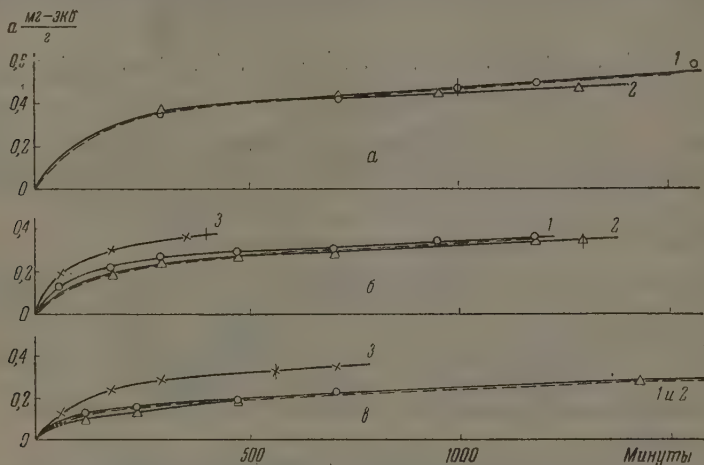


Рис. 4. Кинетика адсорбции йода на угле АГ из неводных растворов (нумерация линий такая же, как на рис. 1; обозначения а, б, в такие же, как на рис. 2)

одной и той же фракции зерен. Здесь лимитирует внешняя диффузия, так как  $\beta'$  меньше  $\beta''$ . При адсорбции из неводных растворов отношения  $\beta'/\beta''$  сильно растут от угля БАУ к АГ для каждой фракции, также уменьшаются разности  $\beta'' - \beta$ , которые для угля АГ с диаметром зерен  $d = 0,25$  см в пределах ошибок определений  $\beta$  становятся исчезающе малыми. На рис. 4 линии 2 сливаются с линиями 1. Это значит, что при адсорбции йода из потока неводных растворов с  $\alpha = 0,0667$  см/сек на зернах АГ с  $d = 0,25$  см господствует внутридиффузионный режим, как и при проведении опытов со взбалтыванием. С линиями 1 и 2 довольно хорошо совпадают теоретические (штриховые) линии, вычисленные по уравнению внутридиффузионной кинетики:

$$\frac{a}{a_0} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-n^2 \pi^2 D_{\text{эф}} t / R^2} \quad (4)$$

Бралось не меньше четырех вычетов при значениях  $D_{\text{эф}}$  из табл. 2. Для лонгмюровских изотерм должна была бы сказываться зависимость  $D_{\text{эф}}$  от нагрузки зерен [9, 10, 11], чего мы почти не заметили, очевидно, вследствие того, что концентрации подаваемых растворов была низкой (в начальной области изотерм) и нагрузки зерен были не очень велики. На рис. 1—3 такие штриховые внутридиффузионные кривые остаются более или менее удовлетворительно совпадающими при больших временах с линиями 1, но все больше отступают от линий 2 вместе с увеличивающимся влиянием внешнего переноса при адсорбции йода из потока.

В кинетике адсорбции йода из водных растворов на зернах углей с  $d = 0,11$  см в большей степени имеет место внешнедиффузионный режим, и в этих случаях наблюдается удовлетворительное схождение теоретических (штриховых) линий, вычисленных по уравнению (1), с опытными (линии 3 на рис. 1). Для других случаев (с большими значениями  $\beta'/\beta''$ ) уравнение (1) хуже описывает опытный ход кривых кинетики из потока (см., например, линии 2 на рис. 1 и 2, на которых штриховые линии 2 вычислены по уравнению (1)).

Из табл. 2 видно, что в каждой серии опытов по адсорбции йода из четырех растворов на одной фракции данного угля наблюдается сильное увеличение отношения  $\beta'/\beta''$  при переходе от водных к неводным растворам, причем различия последних

близки к ошибкам их вычисления. Это нельзя объяснить различием гидродинамических условий подачи вещества к зернам угля. Для этого достаточно сравнить значения и приведенных чисел Рейнольдса:  $Re' = \alpha d \rho / \eta$  для любой такой серии опытов. Если  $Re'$  при адсорбции из воды, спирта, бензола и четыреххлористого углерода при  $\alpha = 0,25$  см соответственно равны: 1,66; 1,10; 2,25 и 2,60 (при  $20^\circ$ ), а при  $d = 0,11$  см: 0,73; 0,49; 1,00 и 1,15. Очевидно, объяснение надо искать в резком увеличении диффузионного критерия  $Nu = \beta' R^2 / GD_{\text{эф}}$  при переходе от водных к неводным растворам. Например, при адсорбции на угле КАД ( $d = 0,2$  см) соответствующие значения  $Nu$  равны: 6,8; 68,0; 67,0 и 54,0 и при  $d = 0,11$  см: 4,8; 19,2; 13,1 и 12,0. Резкое возрастание значений  $Nu$  (и  $\beta' / \beta''$ ) при переходе от водных к неводным растворам обусловлено уменьшением значений  $GD_{\text{эф}}$ , что перекрывает влияние заметного уменьшения при переходе от водных растворов к неводным в каждой серии опытов. Такое уменьшение  $\beta'$  не может быть объяснено различием коэффициентов диффузии йода в четырех растворителях, если зависимость эту выразить как будто оправдавшим себя уравнением для внешнедиффузионного переноса:

$$\beta' = A \frac{\alpha^{1/2} D_{\text{ж}}^{1/2}}{d^{3/2}}$$

Коэффициенты диффузии йода  $D_{\text{ж}}$  при  $20^\circ$  в  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  и  $\text{CCl}_4$  соответственно равны: 1,3; 1,1; 1,95 и  $1,36 \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/сек. Очевидно, в каждой серии опытов коэффициент  $A$  меняется при переходе от водных к неводным растворам. Мы вычислили значения  $A$  (табл. 2) при подстановке в знаменатель значений обобщенного диаметра как для сферических зерен, равного  $2/3$  истинного [5] для того, чтобы иметь возможность сравнить эти значения с указанными в литературе 0,5—1,0 [5]. При адсорбции в водных растворах все значения  $A$  близки друг к другу, все больше 1 и лежат в пределах  $1,8 \pm 0,4$ , а при адсорбции из неводных растворов наблюдается больший разброс значений  $A$  (из-за больших погрешностей вычисления  $\beta'$ ), все они меньше 1 и лежат в пределах  $0,5 \pm 0,3$ . Едва ли такие большие расхождения значений  $A$  для водных и неводных растворов можно объяснить только погрешностями в вычислении  $\beta'$ . Малые значения  $A$ , по-видимому, закономерны для неводных растворов и имеют тесную связь с торможением диффузии йода по стенкам пор при адсорбции его из неводных растворов [1, 2].

Однако этот вопрос требует дальнейшего изучения.

Благодарим профессора А. А. Жуховицкого за обсуждение работы.

### Выводы

1. Изучена кинетика адсорбции йода из потока растворов в  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  и  $\text{CCl}_4$  слоями углей БАУ, КАД и АГ толщиной в 1—2 зерна с диаметром 0,25 и 0,11 см. Удельная скорость потока 0,0667 см/сек.
2. Определена роль внешнего и внутреннего переносов по значению отношения их кинетических коэффициентов  $\beta' / \beta''$ .
3. При адсорбции йода из потока водных растворов эти отношения меньше 1 и почти не зависят от рода угля. Доминирующая роль здесь при  $Re' = 1,66$  и 0,73 принадлежит внешнему переносу, так как внутренний идет быстро (главным образом по стенкам пор).
4. При адсорбции йода из потока неводных растворов на обоих фракциях АГ господствует внутридиффузионный режим ( $\beta' / \beta'' \gg 1$ ). Эти отношения сильно уменьшаются к углю БАУ и для более мелкой фракции становятся меньше 1. Зависимость  $\beta' / \beta''$  от рода угля при адсорбции из неводных растворов объясняется замедлением внутренней диффузии по сечению пор с уменьшением общей пористости углей.
5. При одинаковых условиях опытов кинетические коэффициенты внешнего переноса  $\beta'$  при адсорбции йода из неводных растворов все оказались в несколько раз меньше, чем при адсорбции из водных растворов.

Таганрогский радиотехнический институт

Поступила  
15.V.1961

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Харин и Н. А. Катаева, Докл. АН СССР, 187, 359, 1961.
2. Н. А. Катаева и А. И. Харин, Ж. физ. химии (в печати).
3. А. И. Харин и В. И. Верещагина, Ж. физ. химии, 32, 878, 1958.
4. В. И. Верещагина, Исследование влияния электролитов на статику, кинетику и динамику адсорбции йода на углях из растворов, Дис., 1958.
5. Я. В. Шевелев, Ж. физ. химии, 31, 960, 1957.
6. С. Е. Бреслер и Я. С. Уфлянд, Ж. техн. физики, 23, 1443, 1953.
7. А. А. Жуховицкий, Успехи химии, 28, 1201, 1959.
8. О. М. Тодес и Я. М. Биксон, Докл. АН СССР, 75, 727, 1950.
9. Р. С. Сатман, F. A. Raal, Trans. Faraday Soc., 50, 842, 1954.
10. Р. С. Сатман, R. A. W. Naul, Proc. Roy. Soc., A222, 109, 1954.
11. А. В. Алексеева и К. А. Гольберт, Сб. «Хроматография, ее теория и применение», Изд-во АН СССР, 1960, стр. 281.

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИЙ АКТИВАЦИИ ИСПАРЕНИЯ С РАЗЛИЧНЫХ ГРАНЕЙ МОНОКРИСТАЛЛА ЦИНКА

А. А. Цветаев, М. П. Глазунов, В. А. Киселев,  
Л. А. Алексеев и Р. К. Чужко

Для исследования ряда физико-химических процессов (кристаллизация, диффузия, сорбция, катализ) весьма важна оценка энергии активации испарения с различных граней анизотропных кристаллов.

До настоящего времени мало опубликовано [1—2] экспериментальных определений таких величин и нет методик расчета их с учетом анизотропии свойств кристаллов.

В настоящей работе приведены результаты масс-спектрометрического определения анизотропных значений энергий активации испарения цинка для двух различных граней (основание и грань призмы) монокристалла.

Для опытов был использован чистый (99,99%-ный) цинк, из которого по методу Бриджмена готовились цилиндрические монокристаллы диаметром от 2 до 4 мм. Об-

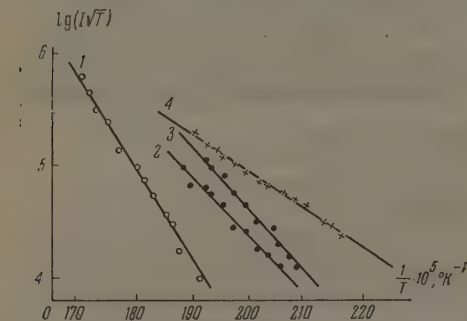
разцы для измерения длиной 4—5 мм готовились разламыванием монокристалльных прутков в жидком азоте. Ориентировка определялась визуально по излому. Выбранные для измерений образцы имели максимальный наклон плоскости базиса к оси образца (10—15°).

После обезжиривания дихлорэтаном и декапирования в слабом растворе соляной кислоты кристаллы электролитически омеднялись на толщину слоя 20—30 м из цианистого электролита ( $d_n = 0,5 \text{ ма/мм}^2$ ).

Подлежащая измерению грань, для защиты от омеднения, предварительно покрывалась полиэтиленовым лаком, который затем снимался растворителем.

Перед измерением монокристалльные образцы отжигались в вакууме при 200° в течение 1—2 час.

Измерения проводились на масс-спектрометре типа МС-4. Методика, применявшаяся при исследовании, аналогична описанной в работах [4, 5, 3].



Типичные экспериментальные графики зависимости  $\lg(I/\sqrt{T}) = f(1/T)$  для различных граней монокристалла цинка и цинкового порошка: 1 — грань призмы, 2 — порошок (Zn 66), 3 — порошок (Zn 64), 4 — основание призмы

Эффузионная камера изготовлена из нержавеющей стали. Диаметр отверстия составил 0,15—0,2 мм. Измерение температуры проводилось при помощи хромель-копелевой термодпары, укрепленной в выемке на дисе камеры. Камера обогревалась вольфрамовой спиралью.

Для контроля методики измерения в нескольких опытах проводились по двум изотопам цинка. Наряду с измерением энергии активации испарения с различных граней монокристаллов велось измерение энергии активации испарения цинкового порошка.

Типичные экспериментальные кривые показаны на рисунке. Значения энергий активации испарения, подсчитанные по тангенсу угла наклона, сведены в таблице. Данные по порошкообразному цинку (таблица) свидетельствуют о хорошей сходимости отдельных измерений и удовлетворительном соответствии измеренных величин с литературными данными [6].

Относительный разброс измерений для анизотропных энергий активации вполне объясним несовершенством строения монокристалльных образцов, что ведет к образованию в процессе испарения ступенчатого рельефа. Это приводит к частичному открытию поверхности других граней, в результате чего вносится погрешность в измерения. Особенно это характерно для испарения с грани призмы.

| $U_{\text{пор.}}$<br>кал/моль | $U_{\parallel}$<br>кал/моль | $U_{\perp}$<br>кал/моль | $U_{\text{пор.}}$<br>кал/моль | $U_{\parallel}$<br>кал/моль | $U_{\perp}$<br>кал/моль |
|-------------------------------|-----------------------------|-------------------------|-------------------------------|-----------------------------|-------------------------|
| 26800                         | 16000                       | 29000                   | 30400                         | 13800                       | 41000                   |
| 27000                         | 20000                       | 31000                   | 27400                         | 26000                       | 53500                   |
| 27800                         | 18500                       | 40000                   | 27600                         | 15600                       | 34300                   |
| 26100                         | 14200                       | 59500                   | 31600                         |                             |                         |
| 25200                         | 15700                       | 41200                   | 26500                         |                             |                         |

|              |                                    |                                   |                                |
|--------------|------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|
| Экс-<br>пер. | $U_{\text{пор}} = 27\,600 \pm 500$ | $U_{\parallel} = 16\,300 \pm 600$ | $U_{\perp} = 41\,200 \pm 3000$ |
| Рас-<br>чет  | $U_{\text{пор}} = 30\,500$         | $U_{\parallel} = 18\,300$         | $U_{\perp} = 46\,000$          |

Для сравнения производился расчет значения энергии активации испарения поправка по экспериментальным значениям  $U_{\perp}$  и  $U_{\parallel}$ , согласно формуле [7]:

$$\frac{1}{x} = \frac{1}{3} \left( \frac{2}{x_{\perp}} + \frac{1}{x_{\parallel}} \right), \quad (1)$$

— анизотропная физическая величина [8].

Расчет по этой формуле дал значение  $U_{\text{пор}} = 27\,200 \pm 1600$  кал/моль, а непосредственно определенное значение  $U_{\text{пор}} = 27\,600 \pm 500$  кал/моль (таблица).

Используем выражение Грюнайзена для оценки энергии активации испарения\*

$$U_{\perp, \parallel} = b \frac{C_V}{\alpha_{\perp, \parallel}}, \quad (2)$$

где  $U_{\perp, \parallel}$  — энергия активации испарения по выбранному направлению,  $\alpha_{\perp, \parallel}$  — коэффициент линейного термического расширения в этом направлении,  $C_V$  — молярная теплоемкость,  $b$  — константа материала (для Zn  $b = 0,2$ ).

Расчет по формуле (2) дает следующие значения энергии активации испарения:

$$U_{\perp} = 0,2 \frac{6}{25 \cdot 10^{-6}} = 48\,000 \text{ кал/моль}; \quad U_{\parallel} = 0,2 \frac{6}{59 \cdot 10^{-6}} = 20\,300 \text{ кал/моль}$$

и для  $600^\circ\text{K}$ :  $U_{\perp} = 46\,000$  кал/моль,  $U_{\parallel} = 18\,300$  кал/моль.

Полученные расчетные значения удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

Все изложенное свидетельствует о существенной разнице энергии активации испарения для различных кристаллографических направлений в резко анизотропных структурах и о том, что постоянная Грюнайзена  $\left(\frac{C_V}{a}\right)$  характеризует энергию активации испарения в выбранном направлении.

## Выводы

1. На примере монокристалла Zn экспериментально показана существенная разница энергии активации испарения для различных кристаллографических направлений в резко анизотропных структурах.

$$U_{\perp}^{\text{Zn}} = 41\,200 \pm 3000 \text{ кал/моль} \quad U_{\parallel}^{\text{Zn}} = 16\,300 \pm 600 \text{ кал/моль}$$

2. Показана возможность оценки анизотропных энергий активации испарения различных граней монокристалла гексагональной, тригональной и тетрагональной симметрии, используя выражение Грюнайзена.

Академия наук СССР Институт физической химии

Поступила  
17.VI.1961

## ЛИТЕРАТУРА

1. V. J. Clancey, Nature (Lond.), 166, 275, 1950.
2. E. Rideal and M. Wiggins, Proc. Roy. Soc., 210, 293, 1952.
3. Е. З. Винтайкин, П. Л. Грузин, С. Н. Федоров, ЖЭП, 21, 835, 1955.
4. О. Н. Полтораки, Г. П. Пономасюк, Ж. физ. химии, 31, 1957.
5. П. А. Акишин и др., ПТЭ, № 4, 1960.
6. Сб. «Термические константы неорганических веществ», Ин-т металл. АН СССР им. Байкова, М., 1949.
7. Я. Г. Дорфман, И. К. Кикоин, Физика металлов, Гостехиздат, 1934.
8. Ч. С. Барретт, Структура металлов, Металлургиздат, 1948.

\* С некоторым приближением это можно сделать, так как в основе «процессов, определяющих величину энергии активации испарения, лежат те же факторы, которые определяют величину скрытой теплоты испарения.



## МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

### ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ МЕТОД ПРОСТОЙ ПЕРЕГОНКИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ РАВНОВЕСИЯ ЖИДКОСТЬ — ПАР

Я. Д. Зельвенский, Я. Фейтек и В. А. Шалыгин

Предложено несколько различных методов и конструкций приборов для экспериментального изучения равновесия жидкость — пар [1]. Однако они оказываются неудовлетворительными при исследовании смесей веществ с близкими температурами кипения. Наиболее затруднительно исследование многокомпонентных систем, ибо в этом случае обычно возрастают трудности и ошибки анализа равновесных фаз.

В настоящей статье описан разработанный авторами новый метод исследования равновесия жидкость — пар, который можно назвать дифференциальным методом простой перегонки. При использовании этого метода рекомендуется один из компонентов метить радиоактивным изотопом (например,  $\text{Cl}^{14}$ ,  $\text{Cl}^{36}$  или  $\text{S}^{35}$ ), что позволяет для контроля состава смеси применить измерение активности.

Уравнение материального баланса простой перегонки по  $i$ -му компоненту в дифференциальной форме имеет вид:

$$\frac{dG}{G} = \frac{dx_i}{y_i - x_i}, \quad (1)$$

где  $G$  — количество жидкой смеси в кубе в данный момент перегонки в молях;  $x_i$  — содержание  $i$ -го компонента в этой смеси, в мол. долях;  $y_i$  — равновесное содержание  $i$ -го компонента в паре.

Соотношение (1) известно под названием уравнения Релея.

Связь между равновесными концентрациями пара и жидкости удобно выражать через коэффициент разделения  $\alpha$ , определяемый выражением

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i x_j}{y_j x_i}. \quad (2)$$

Для бинарной смеси

$$\alpha = \frac{y(1-x)}{x(1-y)}, \quad (3)$$

откуда

$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x}; \quad (4)$$

здесь  $y$  и  $x$  — содержания более летучего компонента соответственно в паре и жидкости.

У растворов, подчиняющихся законам Рауля или Генри, коэффициент разделения не зависит от состава смеси. Если, кроме того, разница температур кипения компонентов незначительна, значение  $\alpha$  мало отличается от единицы и изобарные условия перегонки близко подходят к изотермическим. Для таких систем дифференциальное уравнение простой перегонки (1) легко проинтегрировать, что позволяет успешно применить метод простой перегонки для экспериментального определения коэффициента разделения  $\alpha$  [2]. В результате интегрирования уравнения (1) получим:

$$\alpha = 1 + \frac{\lg \{[x_k(1-x_0)]/[(1-x_k)x_0]\}}{\lg [(G_k/G_0)(1-x_k)/(1-x_0)]}. \quad (5)$$

Для разбавленных растворов уравнение (4) переходит в

$$y = \alpha x, \quad (6)$$

и тогда интегрирование уравнения (1) дает:

$$\ln(G_0/G_k) = \frac{1}{\alpha - 1} \ln(x_0/x_k); \quad (7)$$



индекс «0» относится к начальному количеству и составу смеси, взятой для перегонки, индекс «к» — к количеству и составу остатка смеси в кубе после перегонки.

Если компонент, находящийся в смеси в малой концентрации, помечен радиоактивным изотопом, то изменение концентрации раствора будет характеризоваться изменением его активности, т. е.

$$x_0/x_k = A_0/A_k, \quad (8)$$

где  $A_0$  и  $A_k$  — активности раствора соответственно до и после перегонки\*.

Как было показано ранее [2], метод простой перегонки, основанный на использовании уравнений (7) и (8), может быть успешно применен для исследования равновесия жидкость — пар бинарных систем в области разбавленных растворов.

Когда выходим из области малых концентраций, в которой можно пользоваться линейным уравнением (6), коэффициент разделения реальных систем становится функцией соотношения компонентов и поэтому интегрирование исходного дифференциального уравнения (1) затрудняется. В этих случаях применение метода простой перегонки с расчетом по интегральному уравнению Релея может дать лишь некоторое среднее значение коэффициента разделения  $\alpha_{cp}$  в интервале концентраций  $x_0$  —  $x_k$ . В случае исследования тройной или более сложной смеси аналогичные трудности возникают даже в области малых концентраций одного из компонентов, ибо коэффициент разделения в процессе перегонки не остается постоянным.

В дифференциальном методе уравнение (1) можно переписать в виде:

$$y_i - x_i = \frac{dx_i}{dG/G} = \frac{dx_i}{d \ln G}. \quad (9)$$

Количество жидкости в кубе  $G$  в некоторый момент перегонки можно охарактеризовать при помощи величины  $\varphi$ , которую назовем «степенью перегонки»:

$$G = G_0 \varphi. \quad (10)$$

Имея в виду, что  $d \ln G = d \ln \varphi$ , уравнение (9) можно записать в форме:

$$y_i = x_i + dx_i / d \ln \varphi \quad (11)$$

$$y_i/x_i = 1 + \frac{d \ln x_i}{d \ln \varphi}. \quad (12)$$

В процессе простой перегонки состав жидкости в кубе непрерывно меняется. Экспериментально определив зависимость состава кубовой жидкости от степени перегонки  $\varphi$ , нетрудно построить кривые зависимости  $x_i$  от  $\ln \varphi$  или  $\ln x_i$  от  $\ln \varphi$ . Найдя методом графического дифференцирования производные  $dx_i / d \ln \varphi$  или  $d \ln x_i / d \ln \varphi$  по уравнениям (11) или (12), вычисляем равновесное содержание  $i$ -го компонента в паре  $y_i$ , отвечающее содержанию того же компонента в жидкости  $x_i$ .

В связи с трудностью анализа сложной смеси, в один из компонентов целесообразно ввести радиоактивный изотоп, что позволяет определять концентрацию по величине активности раствора. Чтобы не сжигать пробу с получением активного осадка ( $\text{BaS} \cdot \text{O}_3$  или  $\text{BaS} \cdot \text{O}_4$  или  $\text{AgCl}^*$ ), рекомендуется применить описанную ранее методику непосредственного измерения активности жидкостей [3]. Однако при использовании этой методики следует учитывать влияние состава раствора на результаты измерения активности. Как нами установлено, для бинарных систем прямолинейная зависимость измеряемой активности от концентрации активного компонента наблюдается в области концентраций последнего не более  $2-4\%$ . Для бинарных и многокомпонентных смесей в широком интервале концентраций можно пользоваться соотношением

$$N = kv^* \sum D_i v_i, \quad (13)$$

где  $N$  — измеряемая активность раствора,  $v_i$  — молярность раствора по  $i$ -му компоненту (число молей в единице объема);  $k$  — коэффициент, характеризующий эффективность счета;  $D_i$  — константа, характеризующая взаимодействие  $\beta$ -лучей с компонентом. Звездочкой отмечен меченый компонент. Коэффициенты  $D_i$  могут быть определены предварительными калибровочными опытами.

Расчет по соотношению (13) с использованием экспериментально найденных констант дает ошибку  $\sim 1\%$ .

\* Приведенные выше соотношения даны для растворов более летучего компонента. Для растворов менее летучего компонента вместо  $\alpha$  в те же уравнения надо подставить  $\alpha'$ .

## Экспериментальная часть

Схема установки для изучения равновесия жидкость — пар методом простой перегонки изображена на рис. 1. Установка подобна описанной ранее [2] и состоит из стеклянного куба 1 с магнитной мешалкой, находящегося в воздушном термостате 3, холодильника 4, приемника конденсата 5 и системы поддержания постоянного давления, включающей маностат 6, манометр 7, форбаллон 8 и вакуум-насос. Мешалка приводится в движение постоянным магнитом, вращающимся на оси моторчика 9.

Остаточный объем жидкости в кубе после перегонки должен быть не менее 2 мл. В соответствии с этим, в зависимости от желательного минимального значения степени

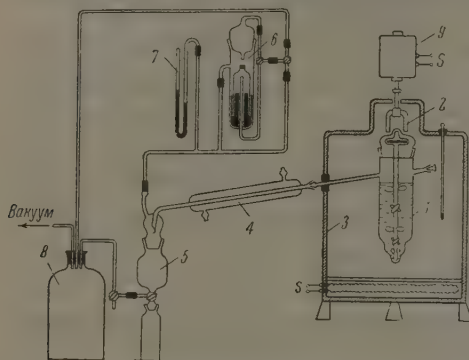


Рис. 1. Схема прибора для исследования равновесия жидкость — пар методом простой перегонки

строют графики изменения состава жидкости (содержания каждого компонента) от степени перегонки  $\phi$ . Графическим дифференцированием для выбранных значений  $x_i$  находят производные  $dx_i/d \ln \phi$  или  $d \ln x_i/d \ln \phi$  и по уравнениям (11) или (12) вычисляют равновесное содержание  $i$ -го компонента в паре.

Исследовалось равновесие жидкость — пар смесей этилбензола (1), стирола (2) и уксусной кислоты (3). Введение уксусной кислоты в качестве третьего компонента преследовало цель облегчить разделение первых двух.

Концентрацию этилбензола в смеси определяли радиометрически [3], для чего применяли этилбензол, меченный радиоактивным углеродом  $C^{14}$ .

Синтез меченого этилбензола был осуществлен из продажного радиоактивного йодистого этила и бензола в присутствии безводного хлористого алюминия. Концентрации уксусной кислоты и стирола в смеси определяли титрованием щелочью и раствором брома в метиловом спирте.

Во избежание полимеризации стирола исследования равновесия проведены при давлении 50 мм рт. ст., что давало возможность избежать повышения температуры выше 65°.

Результаты исследования равновесия жидкость — пар бинарной смеси этилбензол — стирол приведены в табл. 1.

Таблица 1

Коэффициент разделения системы этилбензол — стирол при 50 мм рт. ст.

Концентрация этилбензола в растворе

до перегонки, мол. %

То же после перегонки

Коэффициент разделения  $\alpha_{2,3}$

|      |      |      |      |
|------|------|------|------|
| 4,23 | 4,82 | 53,2 | 55,2 |
| 2,06 | 2,18 | 36,5 | 44,8 |
| 1,38 | 1,39 | 1,36 | 1,40 |

Как видно из табл. 1, коэффициент разделения для системы этилбензол — стирол в изученном интервале концентраций остается постоянным, что и дает возможность воспользоваться уравнением (5). Среднее значение  $\alpha = 1,38$ . Полученные результаты близки к данным [4], где также отмечается постоянство значения  $\alpha$ , и для 50 мм рт. ст. получено  $\alpha = 1,43$ . По данным [5] в интервале концентраций от 10 до 61% этилбензола при 50 мм рт. ст.  $\alpha$  колеблется от 1,356 до 1,493; по [6]  $\alpha$  колеблется от 1,28 до 1,63; по-видимому, данные [6] менее точны.

Бинарная система уксусная кислота — этилбензол исследована описанным выше дифференциальным методом простой перегонки с расчетом равновесного состава жидкости и пара по уравнению (11).

Таблица 2

Равновесие жидкость — пар системы уксусная кислота — этилбензол

| Равновесный состав, мол. % |      | Коэффициент разделения $\alpha_{1,2}$ | Равновесный состав, мол. % |      | Коэффициент разделения $\alpha_{1,2}$ |
|----------------------------|------|---------------------------------------|----------------------------|------|---------------------------------------|
| жидкость                   | пар  |                                       | жидкость                   | пар  |                                       |
| 67,4                       | 74,2 | 1,389                                 | 52,7                       | 67,3 | 1,846                                 |
| 64,5                       | 73,1 | 1,494                                 | 44,2                       | 62,2 | 2,079                                 |
| 63,0                       | 72,5 | 1,529                                 | 22,0                       | 52,0 | 3,845                                 |
| 59,8                       | 70,9 | 1,640                                 |                            |      |                                       |

На рис. 2 представлен равновесный состав жидкости и пара (в мол. %) как функция логарифма степени перегонки  $\phi$  для системы уксусная кислота — этилбензол. Сплошная линия, соединяющая экспериментально найденные точки, характеризует изменение состава жидкости по ходу перегонки. Пунктирная линия, изображающая изменение равновесного состава пара, построена при помощи расчета по уравнению (12). Полученные конечные результаты приведены в табл. 2.

Результаты, полученные для смеси уксусная кислота — этилбензол — стирол, приведены на рис. 3 и в табл. 3.

Полученные результаты можно сопоставить с имеющимися в литературе данными для тройной системы уксусная кислота — этилбензол — стирол для 48 мм рт. ст. При этом давлении при содержании в жидкости 4,5 мол. % уксусной кислоты по [7]  $\alpha_{2,3} = 1,41$ ; по нашим данным (табл. 3), при содержании уксусной кислоты в растворе 5,0% и 50 мм рт. ст.  $\alpha_{2,3} = 1,42$ , т. е. согласно достаточно удовлетворительное.

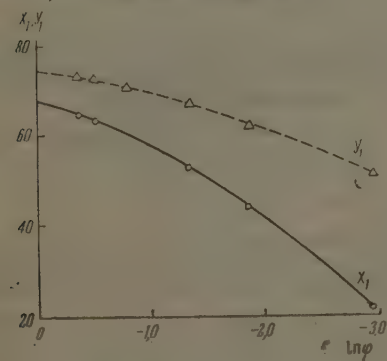


Рис. 2

Рис. 2. Изменение равновесного состава пара и жидкости системы уксусная кислота — этилбензол в зависимости от степени перегонки

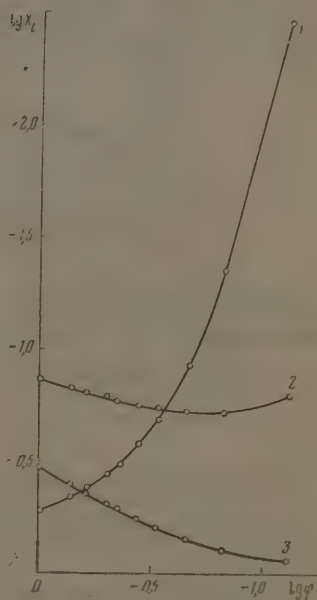


Рис. 3

Рис. 3. Изменение состава жидкой смеси уксусной кислоты, этилбензола и стирола в зависимости от степени перегонки. Верхняя кривая — уксусная кислота, средняя — этилбензол, нижняя — стирол

Как видно из полученных данных, добавление уксусной кислоты облегчает разделение этилбензола и стирола.

Влияние уксусной кислоты на коэффициент разделения смеси этилбензол — стирол характеризуется рис. 4. Добавка уксусной кислоты к смеси этилбензола и стирола в количестве до 35 мол. % повышает коэффициент разделения с 1,38 до 1,56; дальнейшее увеличение концентрации уксусной кислоты выше 35% уже не дает заметного эффекта. Отгонка уксусной кислоты от этилбензола и стирола ввиду высоких значений коэффициентов разделения  $\alpha_{1,2}$  и  $\alpha_{1,3}$  не составляет трудности. Таким образом, полученные данные показывают, что уксусная кислота может служить «разделяющим агентом», облегчающим разделение смесей этилбензол — стирол.

Таблица 3

Равновесный состав фаз и коэффициенты разделения тройной системы уксусная кислота (1) — этилбензол (2) — стирол (3)

| Состав жидкости, мол. % |       |       | Состав пара, мол. % |       |       | Коэффициент разделения |                |                |
|-------------------------|-------|-------|---------------------|-------|-------|------------------------|----------------|----------------|
| $x_1$                   | $x_2$ | $x_3$ | $y_1$               | $y_2$ | $y_3$ | $\alpha_{1,2}$         | $\alpha_{1,3}$ | $\alpha_{2,3}$ |
| 52,3                    | 13,8  | 33,9  | 73,5                | 10,3  | 16,2  | 1,88                   | 2,94           | 1,56           |
| 47,4                    | 14,5  | 38,1  | 71,0                | 10,8  | 18,2  | 2,00                   | 3,13           | 1,56           |
| 41,7                    | 15,3  | 43,0  | 67,7                | 11,6  | 20,7  | 2,12                   | 3,32           | 1,56           |
| 35,5                    | 16,2  | 48,3  | 64,1                | 12,3  | 23,6  | 2,37                   | 3,68           | 1,55           |
| 28,7                    | 17,2  | 54,1  | 58,9                | 13,5  | 27,6  | 2,66                   | 4,00           | 1,53           |
| 21,7                    | 17,9  | 60,4  | 52,0                | 14,8  | 33,2  | 2,83                   | 4,32           | 1,53           |
| 15,2                    | 18,5  | 66,3  | 43,3                | 16,6  | 40,1  | 3,21                   | 4,78           | 1,49           |
| 9,4                     | 18,6  | 72,0  | 32,4                | 18,4  | 49,2  | 3,34                   | 4,94           | 1,48           |
| 5,0                     | 18,5  | 76,5  | 20,3                | 20,5  | 59,9  | 3,73                   | 5,31           | 1,42           |
| 2,3                     | 17,9  | 79,8  | 10,1                | 21,6  | 68,3  | 3,73                   | 5,35           | 1,44           |
| 0,95                    | 16,85 | 82,2  | 4,7                 | 21,4  | 73,9  | 3,89                   | 5,41           | 1,39           |
| 0,37                    | 15,85 | 83,8  | 1,8                 | 20,0  | 78,2  | 3,90                   | 5,42           | 1,39           |

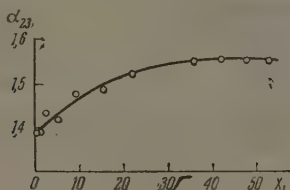


Рис. 4. Зависимость коэффициента разделения этилбензол — стирол от концентрации уксусной кислоты в смеси

Предложенный новый метод исследования равновесия жидкость — пар с применением радиоактивных изотопов с успехом может быть использован для подбора «разделяющих агентов» при азеотропной и экстрактивной дистилляции.

Московский химико-технологический институт им. Д. И. Менделеева

Поступила  
4.VII.1960

## ЛИТЕРАТУРА

1. Фазовые равновесия легких углеводородов, Гостоптехиздат, 1958.
2. Я. Д. Зельвенский и В. А. Шалыгин, Ж. физ. химии, **31**, 1501, 1957.
3. Я. Д. Зельвенский и В. А. Шалыгин, Ж. физ. химии, **29**, 1706, 1955.
4. Э. Гала, Ж. физ. химии, **33**, 2435, 1959.
5. V. Fried, J. Pick, E. Hala, O. Vilim, Chem. Listy, **50**, 1039, 1956.
6. Н. И. Зейдлер, Л. А. Комиссарова, И. Н. Голубицкая, Ж. прикл. химии, **13**, 1699, 1940.
7. O. Vilim, E. Hala, J. Pick, V. Fried, Chem. Listy, **48**, 989, 1954.

## DIFFERENTIAL SIMPLE DISTILLATION METHOD FOR THE INVESTIGATION OF LIQUID — VAPOR EQUILIBRIUM

Ya. D. Zel'venskiĭ, Ya. Feit'ek and V. A. Shalygin

(Moscow)

## Summary

A differential method of simple distillation has been proposed for studying liquid — vapor equilibrium; use of radioactive isotopes being recommended. The applicability of the method for real binary and ternary mixtures has been illustrated on examples of mixtures of acetic acid, ethylbenzene and styrene. It has been shown that the addition of acetic acid increases the value of the separation factor of ethylbenzene — styrene.



# ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ ПОТЕНЦИОМЕТРОВ ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ КРИВЫХ ОБЫЧНОГО И КОМПЛЕКСНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

*А. К. Кузнецов*

В последнее время в практике термического анализа начинают применяться электронные потенциометры для регистрации кривых изменения температуры при нагревании.

Применение электронных потенциометров для целей термографии вместо обычно используемых приборов с зеркальными гальванометрами наряду с некоторыми недостатками имеет целый ряд существенных преимуществ: во-первых, потенциометры менее чувствительны к вибрации и не требуют такой тщательной установки, как зеркальные гальванометры; во-вторых, можно наблюдать за ходом кривых в процессе опыта, что позволяет делать остановки нагрева — выдержки или закалку образцов при тех или

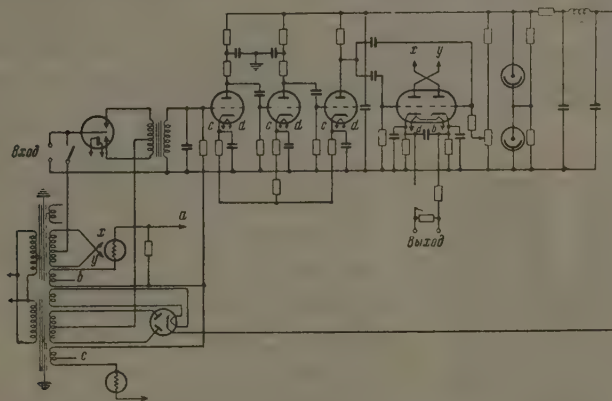


Рис. 1. Схема усилителя для дифференциальной термопары

иных температурах; в-третьих, отпадает необходимость в процессах проявления, и, наконец, потенциометры стали более доступными, чем, например, пирометр Курнакова (ПК-55), выпускаемый в настоящее время в весьма ограниченных количествах.

В настоящей статье дано краткое описание приборов обычного и комплексного термоанализа, основанных на регистрации кривых при помощи электронных потенциометров. Комплексный прибор регистрирует одновременно кривую потери веса, дифференциальную термическую кривую и кривую подъема температуры. Все эти характеристики снимаются с одного образца в идентичных условиях, что обеспечивает полную сопоставимость результатов.

Запись кривых производится 4-точечным потенциометром типа ЭПН или ПСР.

В качестве датчика кривой потери веса используются автоматические весы, построенные по принципу компенсации изменения веса образца посредством уравновешивающей цепочки [1].

Для регистрации дифференциальной кривой используется подвешная дифференциальная термопара. Дифференциальная термопара изготавливается из платина-платинородиевой проволоки диаметром 0,3 мм. Для изоляции проволоки применяется фарфоровая или корундовая трубка — «соломка» диаметром 1—1,5 мм. Вместе с дифференциальной монтируется и простая термопара. Пять фарфоровых трубочек длиной ~ 20 см связываются платиновой проволокой в пучок. К верхнему и нижнему концам пучка прикрепляются крючки. Верхний крючок для подвешивания термопары к ве-



сам, нижний — для подвешивания к термопаре платиновых ампул (диаметр 5 мм, длина 10 мм) для образца и эталона.

Холодные спай термопар через безмоментные вводы подключаются к усилителю [2], а от усилителя — ко второй точке потенциометра.

Схема усилителя изображена на рис. 1.

К третьей точке потенциометра подключается, смонтированная вместе с дифференциальной, простая термопара, измеряющая температуру образца.

Таким образом, используя готовые узлы, выпускаемые нашей промышленностью, можно в короткий срок собрать установку, позволяющую регистрировать дифференциальную термическую и термогравиметрическую кривые с одного образца весом 0,5—1,0 г.

При желании можно подключить к четвертой точке потенциометра датчик для регистрации кривой изменения длины образца, основанный на принципе изменения э. д. с. в соленоиде при вдвигании в него сердечника [3].

Для обычного дифференциального термического анализа (не комплексного) можно использовать для регистрации кривых как двуточечные, так и одноточечные потенциометры типа ЭПП-09, ЭПП-17, ПСР-1 и др.

Двуточечный потенциометр градуировки ПП для записи кривых термоанализа можно использовать без всякой переделки, необходимо только изготовить усилитель для дифференциальной термопары, согласно приведенной ранее схеме (рис. 1). К одной точке потенциометра подключается через усилитель дифференциальная термопара, ко второй — термопара, измеряющая температуру образца. Использовать комбинарованную термопару при работе с потенциометрами нельзя.

Если изготовление усилителя представляет трудности, можно пойти по пути переградуировки прибора с 16,76 до

2—1,6 мв. Для этого в диагональ моста потенциометра (рис. 2) надо включить проволочное сопротивление 4,5 кОм. Несколько изменения это сопротивление, можно точно установить предел измерения: 1,6 мв. Дальнейшее уменьшение предела измерений этим способом ведет к невоспроизводимости результатов и к невозвращению пера-указателя потенциометра на нулевое деление шкалы.

Термопару для записи температуры образца приходится подключать, в этом случае через делитель напряжения и градуировать по эталонным материалам.

Так как предел измерения переградуированного потенциометра (2—1,6 мв) еще велик, то приходится работать с довольно значительными навесками 3—4 г с тем, чтобы иметь возможность зарегистрировать небольшие термические эффекты.

Использование одноточечного потенциометра для термографических целей обусловлено тем, что иногда желательно иметь дифференциальную термическую кривую записанной не в виде отдельных точек, напечатанных через некоторые промежутки времени, а в виде сплошной линии. В последнем случае исключается возможность пропуска быстропротекающих термоэффектов. Наиболее удобен для этих целей потенциометр типа ЭПП-17. Он имеет пределы измерений от 0 до 1,3 мв, поэтому отпадает необходимость в его переградуировке или изготовлении усилителя. Недостатком потенциометров, записывающих кривую при помощи пера, является то, что они не могут записывать одновременно две кривые, а поэтому температуру образца приходится

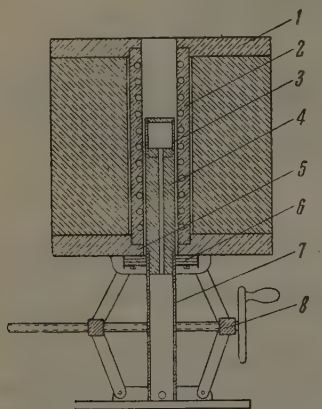


Рис. 3. Трубчатая подъемная печь для термического анализа: 1 — верхний центрирующий диск; 2 — нагревательный элемент; 3 — стакан для образца и эталона; 4 — керамическая подставка; 5 — нижний центрирующий диск; 6 — асбестовый сальник; 7 — металлическая подставка; 8 — винтовой подъемник

наносить на ленту такого записывающего потенциометра в виде отметок-реперов через каждые 50—100°. Последнее осуществляется кратковременным отключением на 1 сек. батарейки, сдвигающей стрелку-перо потенциометра на середину шкалы. При этом перо сдвигается к началу шкалы и оставляет отметку на дифференциальной кривой.

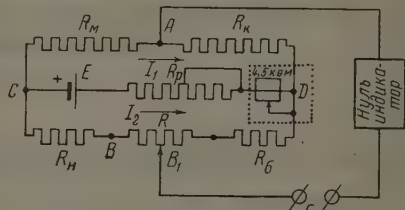


Рис. 2. Схема изменения предела градуировки потенциометра

Такое кратковременное отклонение можно производить путем нажатия кнопки согласно показаниям пиrometerического милливольтметра. Удобнее для этой цели применять автоматическое устройство, основанное на использовании второго электрода потенциометра типа ЭПД-13 или ЭПВ-01 [4].

На шкале потенциометра устанавливают против каждого 100 или 50° контакты. На стрелке потенциометра также устанавливается контакт. При замыкании контакта шкалы с контактом стрелки срабатывает реле времени, которое разрывает сеть батарейки сдвига нуля и дает на дифференциальной кривой температурную отметку.

Такое реле можно изготовить, используя мотор Уоррена [4], или применить готовое, широко применяемое фотографами «реле времени» выдержек при фотопечати).

Второй потенциометр типа ЭПВ или ЭПД можно использовать и для автоматического выключения всей установки при заданной конечной температуре опыта. Для

го одна из фаз, питающих термогра-  
фическую установку, подключается  
через терморегулирующее устройст-  
во потенциометра. При конечной темпера-  
туре опыта, установленной указателем  
терморегулятора, один из ртутных вы-  
ключателей потенциометра отключает  
его установку.

Наиболее удобными печами для анализа приборов термоанализа являются трубчатые печи на специальном подъемнике (рис. 3) или съемные гонимые печи, одевающиеся на образец и эталон сверху (рис. 4).

Нагреватель печи изготавливается из сплава платины с 25% родия, что позволяет получать большее число кривых термоанализа до 1500° без перегорания чн. Диаметр проволоки 0,7 мм, длина 8,5 мм; диаметр спирали 6 мм. Временем платины можно использовать нихромовую проволоку диаметром 0,6—0,7 мм, или, лучше, проволоку того же диаметра из сплава ЭИ-626. В последнем случае печь может давать температуру до 1270°.

Керамика нагревателя 2 (рис. 4), блока 3, верхнего и нижнего центрирующих дисков печи 1 и 5 изготавливается из корунда с добавкой 15% латенской инь. Методика изготовления керамики печи подробно описана в [5].

В качестве блока для образца и эталона в первой модели печи (рис. 3) служит керамический стакан 3, установленный на керамической подставке 4, которая крепится к основанию подъемника печи. Этот стакан создает более равномерное распределение температуры печи. Образец и эталон помещаются в него или в виде отпрессованных табличек с отверстиями для ввода термопар или насыпанными в тигли. В случае использования этой печи для комплексной установки в этом же стакане подвешиваются чашки с образцом и эталоном на подвесной дифференциальной термопаре.

Во втором варианте печи (рис. 4) блока для образца и эталона нет. Образец и эталон насыпаются в тонкостенные платиновые или фарфоровые трубочки, надетые на гогие спай дифференциальной термопары.

Термомпары монтируются в корундовой шестиканальной трубке 2. Горячие спаи термомпары выступают на 5 мм над верхним концом трубки. Горячий спай простой термомпары помещается рядом с горячим спаем одной из ветвей дифференциальной термомпары, предназначенной для образца.

Трубка закрепляется в специальном патроне 3.

Холодные спай термодпары выводятся вниз через отверстие в патроне и подклю-  
ются к потенциометру.

Питание печи осуществляется при помощи автотрансформатора типа ЛАТР-1, 10-250/2 или РНО-250/5.

Подъем напряжения автоматический при помощи мотора Уоррена или реверсивного двигателя типа РД-09, соединенных через редуктор с рукояткой автотрансформатора.

Скорость подъема температуры от 10 до 25° в мин.

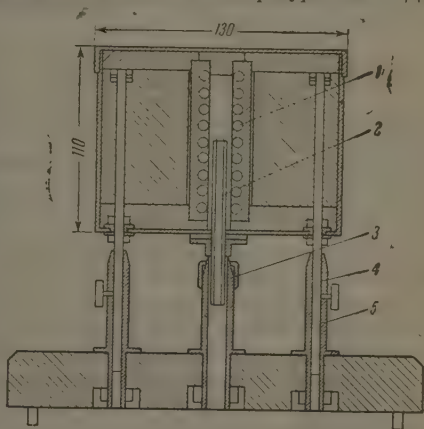


Рис. 4. Схема съемной печи для термоанализа: 1 — нагреватель; 2 — шестиканальная трубка; 3 — патрон; 4 — ножки печи; 5 — токоподводящие стойки

## ЛИТЕРАТУРА

1. П. Д. Калинин, А. К. Кузнецов, Ж. физ. химии, **32**, 1658, 1958.
2. Е. И. Рокицкий, Тр. н.-и. ин-та, вып. 4 (11), 1959.
3. Г. Е. Рудашевский, Мостиковая и трансформаторная индукционные схемы в применении к измерениям малых деформаций, М.—Л., 1938.
4. А. К. Кузнецов, Заводск. лаборатория, № 7, 878, 1957.
5. Э. К. Келер, А. К. Кузнецов, Прибор для комплексного термоанализа, Изд. Центр. иностр. техн.-эконом. информации, вып. 2, тема 35, № 11-60-17/2, 1960.

---

THE APPLICATION OF ELECTRONIC POTENTIOMETERS FOR RECORDING  
CURVES OF ORDINARY AND COMBINATION THERMAL  
ANALYSIS

*A. K. Kuznetsov (Leningrad)*

S u m m a r y

An apparatus has been described for combination thermal analysis in which simultaneous recording is made of the differential thermal curve, the thermogravimetric curve and the curve for the temperature rise, all these determinations being made on a single 0.5 g sample. Recording of the curves is made with the aid of an electronic potentiometer. The use of a one point electronic potentiometer for ordinary differential thermal analysis set-ups has been described and schemes are presented for its calibration and for the differential thermocouple amplifier. Simple devices have been proposed for the monitoring of the thermal analysis apparatus. A description has also been given of the ovens for thermal analysis. These allow curves to be obtained for temperatures up to 1450—1500°C.

---

## ПРИБОР ДЛЯ НАБЛЮДЕНИЯ ПРЕДЕЛЬНОГО ПЕРЕГРЕВА ЖИДКОСТИ

*В. П. Скрипов и В. П. Кукушкин*

Основным препятствием при наблюдениях больших перегревов жидкости является образование на стенках сосуда пузырьков пара, приводящее к непрерывному кипению жидкости. Если устранить эти центры парообразования, то можно перегреть жидкость значительно выше температуры кипения. Для многих жидкостей величина достижимого перегрева при атмосферном давлении превышает  $100^\circ$ . С теоретической стороны вопрос о предельном перегреве жидкостей рассматривался Дерингом [1] и Фольмером [2], а позже — другими авторами. Экспериментальные исследования в этой области не получили развития из-за методических трудностей.

Вакэсима и Таката [3] предложили простой (но не универсальный) метод наблюдения предельного перегрева жидкостей. Принципиально метод состоит в следующем. Маленькие капельки исследуемой жидкости всплывают в вертикальном столбе другой жидкости, имеющей значительно более высокую температуру кипения и образующей с первой жидкостью взаимно нерастворимую пару. По высоте столба создается градиент температуры, чем обеспечивается перенос всплывающих капелек. При достижении некоторой высоты капельки взрывообразно испаряются с характерным треском, похожим на звук искрового разряда.

Мы изготовили и опробовали новый вариант прибора. Он существенно отличается от конструкции авторов [3] способом олучения капелек исследуемой жидкости и отсутствием системы с кранами и откачивающим насосом для поддержания столба жидкости в трубке. Схематический чертеж прибора в разрезе дан на рис. 1.

Трубка 4 из молибденового стекла диаметром 17 мм и длиной 340 мм впаяна в плоскодонную колбочку 3. Греющей жидкостью (серой) в опытах служила 95%-ная серная кислота. Ее наливают в колбочку через отросток 13, затем туда же наливают небольшое количество исследуемой жидкости. Колбочку закрывают притертой стеклянной пробкой. После этого трубка 4 заполняется через серной кислотой до уровня, отмеченного на рисунке. Исследуемая жидкость эмульгируется в серной кислоте действием магнитной мешалки 14, запаянной в стекло. Мешалка приводится во вращение постоянным магнитом, расположенным на оси мотора под столиком 15 (использовался серийный прибор М-2, изготавлиемый экспериментальными мастерскими при Институте физиологии им. А. А. Богомольца, г. Киев). Число оборотов магнита может меняться при помощи переключателя. Образующиеся при работе мешалки капельки через капилляр 1 попадают в рабочий объем центральной трубки. Частота срабатывания прибора зависит от количества исследуемой жидкости в колбочке и от интенсивности размешивания, а максимальный размер капелек определяется диаметром капилляра. Иногда удобно пользоваться флюидовой задвижкой 2, насаженной на стеклянную палочку 6. Нижний конец палочки находится в небольшом углублении, а верхний конец выступает над тефлоновой пробкой 7. Поворотом палочки можно открывать или закрывать выходное отверстие капилляра. Диаметр всплывающих капелек оценивается по формуле Стокса на основе измерений скорости их подъема в столбе серной кислоты при комнатной температуре. Обычно в опытах использовались капельки диаметром около 0,1—0,2 мм.

Главный рост температуры с высотой в рабочем объеме создается при помощи медной трубки 10 с нагревателем 9 на верхнем конце. Длина трубки 196 мм, толщина стенок 2,2 мм, нижний конец сточен на конус. В трубке сделаны два продольных пропила

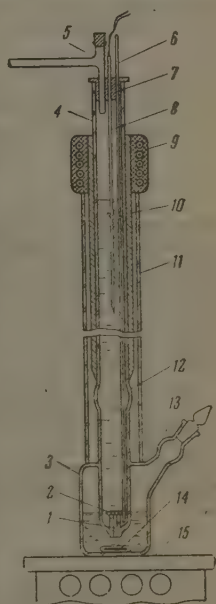


Рис. 1. Разрез прибора для наблюдения предельного перегрева жидкости



шириной 3 мм для наблюдения на просвет за всплывающими капельками. Медная трубка почти вплотную охватывает трубку 4 и фиксируется на ней благодаря раздутию 12. Свободно одевающаяся стеклянная трубка 11 служит для уменьшения теплообмена с окружающей средой. Температурный градиент по высоте столба серной кислоты составлял 0,4—0,5 град/мм. На рис. 2 показано распределение температуры, снятое в одном из опытов. Измерительная термопара медь — константан в стеклянном чехле 8, вытянутым на конце в капилляр, пропущена через тефлоновую пробку и может перемещаться по высоте. При наблюдении предельного перегрева температуру измеряли непосредственно у места взрыва капелек.

Термопара дает завышенные значения температуры, так как вдоль термопары в окружающей среде поддерживается значительный температурный градиент. Для

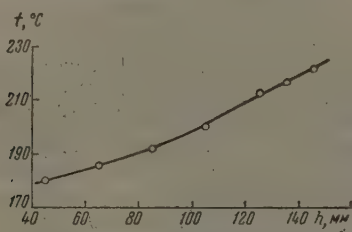


Рис. 2. Одна из кривых распределения температуры по высоте столба серной кислоты. Высота  $h$  отсчитывается от нижнего конца медной трубки

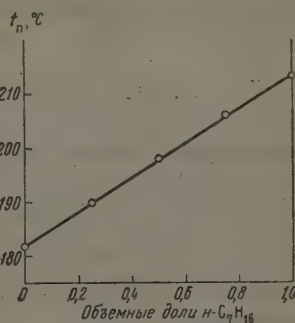


Рис. 3. Температура предельного перегрева растворов  $n$ -гептана в  $n$ -гексане. По оси абсцисс отложены объемные доли  $n$ -гептана

нахождения соответствующей поправки были проделаны опыты с использованием одновременно двух термопар — прямой и согнутой вниз под углом  $180^\circ$  наподобие рыболовного крючка. Получалось, что вторая термопара на длине 25—30 мм шла навстречу первой термопаре, снизу вверх. Их спаи располагались рядом на одной высоте. Разность в показаниях термопар  $\Delta t = t_1 - t_2$  плавно увеличивалась с высотой  $h$ , отсчитанной от нижнего конца медной трубки. Например, для  $h = 75$  мм  $\Delta t = 1,4^\circ$ , а для  $h = 145$  мм —  $\Delta t = 2,8^\circ$ . В опытах по наблюдению взрыва капелек вносили поправку, равную половине соответствующего значения  $\Delta t$ .

Стеклянная трубка 5 служит для отвода паров в случае их быстрого выделения.

С целью проверки надежности нашего прибора и воспроизводимости результатов определения предельного перегрева жидкостей мы повторили опыты Вакэсима и Таката с изопентаном,  $n$ -пентаном,  $n$ -гексаном, циклогексаном и  $n$ -гептаном. Значения температур кипения указанных жидкостей при атмосферном давлении и температур взрыва капелек приведены в таблице. Обращает на себя внимание хорошее совпадение наших данных с данными работы [3].

| Исследуемая<br>жидкость | Т. кип., °C | Температура «взрыва»<br>капелек $t_n$ , °C |             |
|-------------------------|-------------|--|-------------|
|                         |             | по работе [3]                              | наши данные |
| Изопентан               | 27,8        | 138  | 139         |
| $n$ -Пентан             | 36,1        | 146  | 145         |
| $n$ -Гексан             | 68,7        | 182  | 182         |
| Циклогексан             | 80,7        | 216  | 216         |
| $n$ -Гептан             | 98,4        | 211  | 213         |

В качестве нового результата получены значения температур предельного перегрева для растворов  $n$ -гептана в  $n$ -гексане. Они отмечены на рис. 3 кружками. Экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую линию.

В заключение оценим влияние недогрева всплывающих капелек на точность определения их температуры. Воспользуемся известным решением задачи о нагревании шара в среде, температура которой является линейной функцией времени [4]. Исключаем возможность конвекции внутри капли и считаемся только с ее теплопроводностью.



Критерий Фурье полагаем достаточно большим, чтобы в решении оставался только первый член (такое допущение соответствует условиям опыта):

$$\Delta t = t' - \bar{t} = \frac{1}{15a} \left( 1 + \frac{5\lambda}{\alpha r} \right) r^2 \theta; \quad (1)$$

здесь  $t'$  — температура среды в месте нахождения капли,  $\bar{t}$  — средняя температура капли радиуса  $r$ ,  $a$  и  $\lambda$  — коэффициенты температуропроводности и теплопроводности капли,  $\alpha$  — коэффициент теплоотдачи на границе капли со средой. Скорость изменения температуры среды  $\theta$  в нашем случае можно выразить через скорость подъема капельки  $v$  и величину температурного градиента  $dt/dh$ :  $\theta = v dt/dh$ .

Минимальное значение коэффициента теплоотдачи для шара в среде с теплопроводностью  $\lambda'$  есть  $\lambda'/r$ , тогда верхняя граница недогрева капли определяется соотношением

$$\Delta t = \frac{1}{15a} \left( 1 + 5 \frac{\lambda}{\lambda'} \right) r^2 \theta. \quad (2)$$

Для наших опытов можно ориентировочно принять следующие значения величин:  $a = 0,8 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{сек}$ ,  $\lambda/\lambda' = 0,3$ ,  $r = 0,015 \text{ см}$ ,  $\theta = 2 \text{ град/сек}$ . Подставляя эти значения в соотношение (2), получим  $\Delta t = 0,094^\circ$ . Недогрев порядка одной десятой градуса составляет небольшую часть основной погрешности ( $1-1,5^\circ$ ) определения температуры при помощи термометра в условиях значительного температурного градиента.

В работе [3] указывается еще один возможный источник неточности определения  $t_n$  — локальные нарушения стационарного температурного поля при взрыве капелек. Для устранения этой погрешности нужно вести опыт с маленькими капельками и не пускать их часто.

Уральский  
политехнический институт  
им. С. М. Кирова

Поступила  
29.III.1961

#### ЛИТЕРАТУРА

1. W. Döring, Z. phys. Chem., **36**, 371, 1937; **38**, 292, 1937.
2. M. Volmer, Kinetik der Phasenbildung, Dresden, 1939.
3. H. Wakeshima, K. Takada, J. phys. Soc. Japan, **13**, 678, 1958.
4. А. В. Лыков, Теплопроводность нестационарных процессов, Госэнергоиздат, М.—Л., 1948.

#### APPARATUS FOR OBSERVING THE LIMIT OF SUPERHEATING OF LIQUIDS

V. P. Skripov and V. I. Kukushkin (Sverdlovsk)

#### Summary

A simple apparatus has been described for observing the limit of superheating of a number of organic liquids at atmospheric pressure. The method is a modification of that proposed by Wakesima and Takada [3]. Good reproducibility of the ultimately attainable superheating temperatures  $t_n$  were obtained. Values of  $t_n$  were obtained for solutions of *n*-heptane in *n*-hexane. The underheating of droplets coming to the surface of the liquid column with change in temperature has been estimated.

# НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ, СВЯЗАННЫЕ С ОПРЕДЕЛЕНИЕМ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ ВЕЩЕСТВА В КАЛОРИМЕТРЕ

Н. Е. Шидт

Изменение температуры вещества в адиабатическом калориметре в ходе плавления обычно относят за счет находящихся в веществе примесей [1—4] и по величине депрессии часто рассчитывают процент загрязнений.

Однако аналогичная картина повышения температуры по мере увеличения доли жидкой фазы в образце наблюдается и при наличии температурного поля в калориметре. Поэтому, прежде чем определять чистоту вещества таким способом, необходимо оценить величину перепада температуры по калориметру [5].

На практике обычно имеют дело с калориметрами с постоянным теплообменом [6], режим которых в той или иной степени только приближается к адиабатическому.

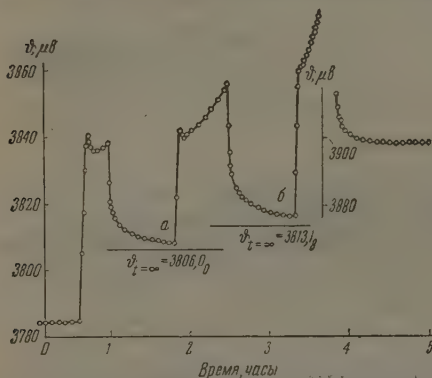


Рис. 1. Ход температуры калориметра во время превращения  $\text{KNO}_3$ . Участки кривой *а* и *б* представляют собой кривые охлаждения, асимптотически приближающиеся к своим предельным значениям

что предел, к которому приближается кривая охлаждения *б*, снятая после второго выключения тока, лежит выше предела для кривой охлаждения *а*, полученной после первого выключения тока. Эта разность возникает благодаря перепаду температуры по калориметру.

Если перепада нет, то пределы совпадают и отвечающая им температура будет температурой превращения вещества. Следовательно, определив предельные значения для кривых охлаждения — одной в начале и второй в конце превращения — получим оценку перепада температуры по калориметру. Эта величина определяется конструкцией самого калориметра, устройством всех окружающих его ширм — печей (оболочек, нагревателей, изоляции) и тепловой изоляцией всей установки.

Нами был измерен перепад температуры по калориметру в старом [7,5] и новом [8] приборах при  $128^\circ$  во время превращения  $\text{KNO}_3$ .

В старом приборе, где температура измерялась при помощи термопары, перепад оказался равным  $0,5^\circ$ , в новом —  $0,1^\circ$ . Следует учесть, что термометр сопротивления позволяет измерять некоторую среднюю температуру и, следовательно, полученный перепад для нового прибора заведомо меньше, чем он был бы, если бы измерения производились термопарой.

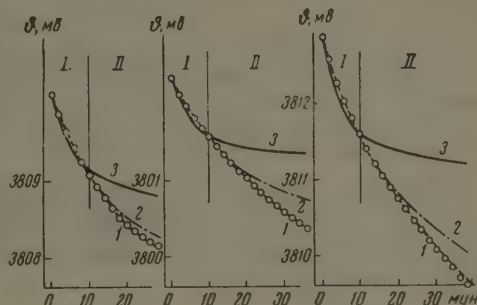
Уст наблюдая [1] возрастание температуры чистой серы в процессе ее плавления. Он отнес это явление за счет примесей. Если же исходить из предположения о влиянии только перепада температуры по калориметру, то перепад окажется равным  $0,02^\circ$ , а температура плавления серы  $115,161^\circ$ , т. е. на  $0,015^\circ$  ниже указанной автором.

Постоянство теплообмена означает наличие оттока тепла от калориметра по проводам и креплениям и компенсацию его теплом, идущим от окружающей калориметр оболочки (ширмы). При этом через калориметр идет поток тепла, а следовательно, существует перепад температуры, на который влияет перепад, возникающий в свою очередь по оболочке. На процесс превращения твердых фаз, когда диффузия затруднена, не влияет малый процент загрязнений, и наблюдаемое повышение температуры определяется только перепадом температуры по калориметру.

На рис. 1 показано изменение температуры в «адиабатическом калориметре» в процессе превращения  $\text{KNO}_3$ . Нагрев вещества дважды прерывался, при этом каждый раз температура образца падала за счет поглощения тепла вследствие продолжающегося процесса превращения сначала быстро, а затем все медленнее по мере приближения к температуре превращения. На рис. 1 видно,

При наличии перепадов температуры в калориметре встает вопрос об определении температуры превращения (плавления) вещества. В том случае, когда калориметр выполнен из металла [7, 8], а нагреватель и термометр помещены внутри калориметра, металлические карманы, хорошо контактирующие между собой, можно считать, что первые порции тепла, пошедшие на превращение, были поглощены веществом, расположенным вблизи термометра, а следовательно, около него образовалась граница фаз,

рис. 2. Сопоставлен ход температуры калориметра (в трех опытах) во время превращения  $\text{KNO}_3$  кривыми, вычисленными по трем уравнениям: I — в области интерполяции; II — в области экстраполяции;  $\circ$  — экспериментальные точки; --- — кривая, вычисленная по уравнению (1); -.-.- — кривая, вычисленная по уравнению (2); — — кривая, вычисленная по уравнению (3)



температура которой и является температурой превращения (плавления). По мере введения последовательных порций тепла в процессе превращения вещества граница фаз все дальше отодвигается от нагревателя и термометра, и температура последнего отличается в каждый данный момент от температуры превращения на величину перепада температуры между термометром и границей фаз. Следовательно (в калориметре данной конструкции), температуру превращения (плавления) следует определять как температуру конечного хода первого опыта, дающего аномально большую величину теплоемкости вследствие начавшегося процесса превращения (плавления) вещества.

Процесс превращения вещества при приближении к температуре превращения протекает крайне медленно. Поэтому температуру установившегося равновесия мы определяли как асимптоту экспериментальной кривой, представляющей изменение температуры калориметра во времени после выключения тока (рис. 1, кривые а и б), имея в виду, что понижение температуры зависит только от процесса превращения вещества.

Расчет асимптот был произведен по трем уравнениям [5].

Использованное нами уравнение Решетникова [9] было им выведено применительно к изменению разности между величиной свойства двойной системы и свойством одного из ее компонентов с изменением отношения количеств компонентов, составляющих двойную систему. Мы сочли возможным применить это уравнение, приняв отношение количеств фаз за отношение компонентов, считая его изменение пропорциональным времени, а за величину свойства системы — количество введенного в калориметр тепла, поглощаемого в процессе превращения фаз, и пропорционального разности температур (при этом рассматривается только то количество вещества, которое за время от  $t = 0$  до  $t = \infty$  превратится в высокотемпературную фазу). Тогда это уравнение запишется в виде

$$\theta_t = \frac{\theta_0 + At}{1 + Bt}, \quad (1)$$

где  $\theta_t$  — температура калориметра в момент времени  $t$ ;  $\theta_0$  — начальная температура, отвечающая моменту времени  $t_0$ .

Предельная температура, при которой прекращается превращение фаз, определяется соотношением  $\theta_{t=\infty} = A/B$ .

Другие два уравнения представляют собой экспоненциальные уравнения:

$$\theta_t = A + Be^{-\alpha t}; \text{ тогда } \theta_{t=\infty} = A + B; \quad (2)$$

$$\theta_t = A + Be^{-\alpha t}; \text{ тогда } \theta_{t=\infty} = A. \quad (3)$$

На рис. 2 приведены экспериментальные точки трех кривых охлаждения калориметра во время превращения  $\text{KNO}_3$ . По первым шести экспериментальным точкам I по способу наименьших квадратов были рассчитаны коэффициенты всех трех уравнений. Последующие экспериментальные точки II позволили проверить, насколько хорошо описывают уравнения эту зависимость в области экстраполяции.

Если в области интерполяции все три уравнения оказались более или менее приемлемыми, то область экстраполяции показала, что уравнение [3] не может быть применено для расчета асимптот. Лучшее всего описывает экспериментальные точки уравнение (1).

За последние годы в печати появилось несколько работ, в которых тоже рассчитывались асимптоты кривых охлаждения калориметра в процессе превращения вещества.

Так, Иган [2] предложил три метода расчета асимптот (во всех случаях приняты одинаковые обозначения:  $T$  — температура;  $t$  — время):

#### Метод 1

$$\ln B(T_t - T_\infty) = A - Bt. \quad (4)$$

Это уравнение можно записать в следующем виде:

$$T_t = T_\infty + \frac{1A}{B} e^{-Bt} \quad (5)$$

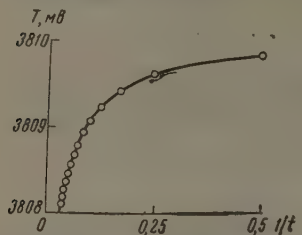


Рис. 3. Кривая зависимости температуры калориметра в процессе превращения  $\text{KNO}_3$  от величины, обратной времени

Легко убедиться, что уравнение (5), а следовательно и (4), тождественны с ранее нами рассмотренным уравнением (3).

#### Метод 2

$$T = T_K - \frac{t - t_K}{A + Bt} \quad (6)$$

Можно показать, что уравнение (6) является видоизмененной записью уравнения (1). Действительно, принимая  $A = C - Bt_K$ , получим

$$T = T_K - \frac{t - t_K}{C + B(t - t_K)},$$

$t - t_K = \Delta t$  — время, прошедшее от начала отсчета  $t_K$ ; тогда

$$T = \frac{T_K + \left(\frac{B}{C} T_K - 1\right) \Delta t}{1 + \frac{B}{C} \Delta t},$$

это уравнение идентично уравнению (1).

Метод 3 основан на построении графика зависимости  $T$  от  $1/t$ . Из рис. 3 видно, что полученная кривая не может быть надежно экстраполирована на значение  $t = \infty$  ( $1/t = 0$ ).

Уэст [1] находит графически температуру превращения по методу, основанному на определении скорости превращения вещества в зависимости от температуры. Температура, при которой скорость превращения равна нулю, отвечает температуре превращения. Однако надо заметить, что точное определение  $\partial \Phi_t / \partial t$  в пределах  $\Phi_{t=\infty} \pm \pm 0,05^\circ$  связано с большими экспериментальными трудностями, а применение прямой экстраполяции требует обоснования.

Рассмотрев все предложенные способы расчета асимптот, можно подтвердить ранее сделанный вывод [5] о том, что наиболее близкое значение температуры превращения дает рассчитанная по уравнению Решетникова асимптота кривой охлаждения, полученной после введения в калориметр минимального количества тепла для превращения (плавления) вещества.

Академия наук СССР  
Институт общей и неорганической химии  
им. Н. С. Курнакова

Поступила  
12.IV.1961

#### ЛИТЕРАТУРА

1. E. D. West, J. Amer. Chem. Soc., 81, 29, 1959.
2. E. P. Egan, J. Phys. Chem., 60, 1344, 1956.
3. E. F. Neilson, D. White, J. Amer. Chem. Soc., 79, 5618, 1957.
4. J. H. Badley, J. Phys. Chem., 68, 1991, 1959.
5. Н. Е. Шмидт, Изв. СФХА, 23, 90, 1953.
6. А. В. Киселев и др., Ж. физ. химии, 18, 577, 1949.
7. В. А. Соколов, Ж. техн. физики, 18, 813, 1948.
8. Н. Е. Шмидт, В. А. Соколов, Ж. неорг. химии, 5, 1641, 1960.
9. М. А. Решетников, Изв. СФХА, 23, 9, 1953.

SOME PROBLEMS CONNECTED WITH DETERMINATION OF THE  
TRANSITION TEMPERATURE OF A SUBSTANCE IN A  
CALORIMETER

*N. E. Schmidt (Moscow)*

S u m m a r y

It has been established that in determining the purity of a substance from the temperature shift in the melting process the gradient of temperature along the calorimeter must be accounted for. It has been shown that the transition temperature (melting point) of a substance in an adiabatic calorimeter is determined by the asymptote to its cooling curve in the transition (melting) process calculated according to Reshetnikov's equation.

---

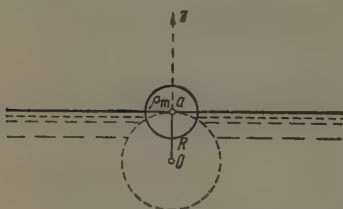


## ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

О ЗАВИСИМОСТИ ИЗБЫТОЧНОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ  
КАПЛИ ОТ ЕЕ РАДИУСА

С. Н. Задумкин

В настоящее время, по-видимому, является общепризнанным, что избыточная поверхностная энергия  $\sigma_R$  мелких капель отличается от соответствующей величины  $\sigma_\infty$  для плоской поверхности раздела жидкость — насыщенный пар. При этом одни авторы [1—3] считают, что  $\sigma_R > \sigma_\infty$ , а другие [4,5], наоборот, полагают, что  $\sigma_R < \sigma_\infty$ . Однако в [3] подчеркивается, что  $\sigma_R > \sigma_\infty$  только при  $R > \rho_m$ , где  $\rho_m$  — радиус сферы молекулярного действия.



Ниже показывается, что  $\sigma_R > \sigma_\infty$  при  $R > \rho_m$  и  $\sigma_R < \sigma_\infty$ , когда  $R < \rho_m$ .

Энергию одной частицы на плоской поверхности, на поверхности сферической капли радиуса  $R$ , бесконечно протяженной массы жидкости в центре капли обозначим соответственно через  $\epsilon_\infty^{(s)}$ ,  $\epsilon_R^{(s)}$ ,  $\epsilon_\infty^{(v)}$  и  $\epsilon_R^{(v)}$ .

Кроме того, пусть  $\epsilon_{R\infty}$  — энергия взаимодействия частицы, находящейся в точке  $a$  (см. рисунок) с массой жидкости, заключенной между плоской поверхностью и сферой радиуса  $R$ . Из рисунка на основании аддитивности энергии взаимодействия имеем:

$$\epsilon_R^{(s)} = \epsilon_\infty^{(s)} - \epsilon_{R\infty}, \quad (1)$$

$$\epsilon_R^{(v)} = \epsilon_\infty^{(v)} - \frac{1}{\Delta V} \int_R^{\rho_m} U(r) 4\pi r^2 dr, \quad (2)$$

где  $U(r)$  — потенциал взаимодействия,  $\Delta V$  — объем шарового слоя, ограниченного сферами радиусов  $R$  и  $\rho_m$ .

Вычитая из (1) выражение (2) и имея в виду, что

$$\epsilon_R^{(s)} - \epsilon_R^{(v)} = \Delta \epsilon_R^{(s)} \quad \text{и} \quad \epsilon_\infty^{(s)} - \epsilon_\infty^{(v)} = \Delta \epsilon_\infty^{(s)}$$

— соответственно избыточные энергии одной частицы на поверхности капли и на плоской поверхности, получим

$$\Delta \epsilon_R^{(s)} = \Delta \epsilon_\infty^{(s)} - \epsilon_{R\infty} + \frac{1}{\Delta V} \int_R^{\rho_m} U(r) 4\pi r^2 dr. \quad (3)$$

Так как  $\epsilon_{R\infty} < 0$  и  $\int_R^{\rho_m} U(r) 4\pi r^2 dr < 0$ , то выражение (3) после умножения его на  $n_s$  — число частиц на  $1 \text{ см}^2$  поверхности запишется в виде

$$\sigma_R = \sigma_\infty \left( 1 + \frac{|\epsilon_{R\infty}|}{\sigma_\infty} n_s - \frac{n_s}{\sigma_\infty \Delta V} \left| \int_R^{\rho_m} U(r) 4\pi r^2 dr \right| \right). \quad (4)$$

Из формулы (4) непосредственно следует, что если  $R > \rho_m$ , то  $\sigma_R > \sigma_\infty$ , причем в согласии с [3], когда  $R \gg \rho_m$ , получаем

$$n_s \frac{|\epsilon_{R\infty}|}{\sigma_\infty} = \frac{|\epsilon_{R\infty}|}{\Delta \epsilon_R^{(s)}} \approx 2 \frac{|\epsilon_{R\infty}|}{|\epsilon_\infty^{(v)}|} \quad (5)$$

виду того, что для молекулярных жидкостей

$$\Delta e_R^{(s)} \approx \frac{1}{2} L = \frac{1}{2} e_{\infty}^{(v)},$$

где  $L$  — теплота испарения.

Отношение  $|e_{R\infty}|/|e_{\infty}^{(v)}|$ , очевидно, будет равняться  $\Delta V' / \frac{4}{3} \pi \rho_m^3$ , где  $\Delta V'$  — объем, ограниченный плоскостью  $z=0$ , сферой радиуса  $\rho_m$  и поверхностью раздела фаз, кривизна которой  $2/R$ , причем при  $R \gg \rho_m$

$$\Delta V' \approx \frac{1}{4} \frac{\pi}{R} \rho_m^4. \quad (6)$$

Поэтому выражение (5) примет вид

$$n_s \frac{|e_{R\infty}|}{e_{\infty}^{(v)}} = \frac{3}{8} \frac{\rho_m}{R}. \quad (7)$$

Подставляя (7) в (4), при  $R \gg \rho_m$  будем иметь:

$$\sigma_R = \sigma_{\infty} \left( 1 + \frac{3}{8} \frac{\rho_m}{R} \right), \quad (8)$$

$$\lim_{R \rightarrow \infty} \sigma_R = \sigma_{\infty}. \quad (9)$$

Третий член, стоящий в скобках в (4) и имеющий отрицательное значение, очевидно будет иметь существенное значение при  $R < \rho_m$  и  $R \gg r_0$ . Его можно оценить, если в качестве  $U(r)$  взять, например, потенциал Леннард — Джонса:

$$U(r) = -Ar^{-6} + Br^{-n}, \quad (10)$$

где  $n > 6$ ;  $B = A(6/n)r_0^{n-6}$ ,  $r_0$  — равновесное расстояние между частицами жидкости,  $A$  — постоянная Лондона.

Из (4) имеем (при  $R \gg r_0$ ):

$$\frac{n_s}{\Delta V \sigma_{\infty}} \left| \int_R^{\rho_m} U(r) 4\pi r^2 dr \right| \approx \frac{2}{\Delta V |e_{\infty}^{(v)}|} \left| \int_R^{\rho_m} U(r) 4\pi r^2 dr \right| \approx \frac{2A}{\rho_m^3 |e_{\infty}^{(v)}|} \frac{1}{R^3}. \quad (11)$$

Следовательно, когда  $R < \rho_m$  и  $R \gg r_0$ ,

$$\sigma_R = 2\sigma_{\infty} \left( 1 - \frac{A}{\rho_m^3 |e_{\infty}^{(v)}|} \frac{1}{R^3} \right), \quad (12)$$

так как второе слагаемое, стоящее в скобках выражения (4), при этом приблизительно равняется

$$n_s \frac{|e_{R\infty}|}{e_{\infty}^{(v)}} \approx 1 - \left( \frac{R}{\rho_m} \right)^3 \approx 1.$$

Очевидно, при  $R \rightarrow r_0$  выражение

$$\frac{2}{|e_{\infty}^{(v)}| \Delta V} \left| \int_R^{\rho_m} U(r) 4\pi r^2 dr \right| \rightarrow 2,$$

и поэтому

$$\lim_{R \rightarrow r_0} \sigma_R = 0. \quad (13)$$

Следовательно, формула (4) удовлетворяет предельным условиям  $R \rightarrow \infty$  и  $R \rightarrow r_0$ .

Кабардино-Балкарский  
университет

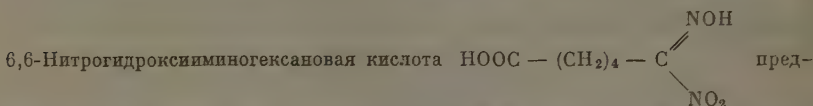
Поступила  
23.V.1960

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Горбачев, Изв. АН СССР. Серия хим., 5, 843, 1936.
2. В. М. Мартынов, Ж. физ. химии, 23, 278, 1949.
3. С. Н. Задумкин, Коллоидн. ж., 20, 170, 1958.
4. Л. М. Щербаков, А. С. Болотин, Уч. зап. Кишиневского ун-та, 11, 153, 1954.
5. Хирота, Буссейрон кэнкю, № 79, 64, 1954 (цитир. по РЖФиз, № 11, 1957, реф. 27717).

# ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ 6,6-НИТРОГИДРОКСИМИНОГЕКСАНОВОЙ КИСЛОТЫ НА РТУТНОМ КАПЕЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

И. Я. Дубяницкий, Л. А. Григорьева и Я. И. Турьян



ставляет большой интерес для исследования механизма реакции окисления циклогексанола азотной кислотой до адипиновой кислоты, так как является промежуточным соединением в этом процессе [1]. Строение молекулы 6,6-нитрогидроксииминогексановой кислоты изучалось спектральным и химическими методами [1].

Представляло интерес полярографически изучить 6,6-нитрогидроксииминогексановую кислоту как с целью характеристики функциональных групп, так и с целью использования полярографического метода для анализа этого соединения.

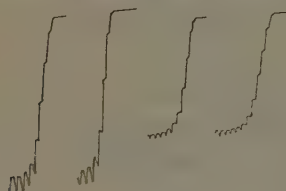


Рис. 1. Вид волны восстановления 6,6-нитрогидроксииминогексановой кислоты на ртутном капельном электроде

Синтез 6,6-нитрогидроксииминогексановой кислоты и ее очистка проводились в соответствии с [1].

Исследование проводилось на электронном полярографе ПЭ-312. В качестве фона использовался универсальный буфер Бриттона — Робинсона (0,5N KCl). Ячейка термостатировалась при 25°. Кислород удалялся продуванием азота. Характеристика капилляра  $m^{2/3} t^{1/6} = 1,23 \text{ мг}^{2/3} \cdot \text{сек}^{1/6}$  при разомкнутой цепи. Потенциалы полуволны отнесены к насыщенному каломельному электроду.

Мы наблюдали четкую полярографическую волну (рис. 1) в широком интервале pH фона (pH 2—10). Полярографические характеристики 6,6-нитрогидроксииминогексановой кислоты и число электронов электродной реакции, вычисленное по уравнению Ильковича (коэффициент диффузии находился по подвижности аниона капроновой кислоты 2)), представлены в таблице.

Найденное число электронов, зависимость потенциала полуволны от pH и сопоставление этих величин с соответствующими данными для других соединений с третичной нитрогруппой [3] (рис. 2) свидетельствуют о восстановлении в 6,6-нитрогидро-

Зависимость диффузионного тока и потенциалов полуволны от pH фона (концентрация 6,6-нитрогидроксииминогексановой кислоты  $6,26 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}$ )

|                            |      |      |      |      |      |      |      |      |       |
|----------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| pH фона                    | 2,24 | 3,17 | 4,70 | 5,26 | 6,34 | 6,97 | 8,50 | 9,84 | 10,11 |
| $J_d, \mu\text{а}$         | 4,73 | 4,76 | 5,16 | 5,25 | 5,02 | 4,66 | 4,96 | 4,37 | 4,44  |
| $\varphi_{1/2}, b$ (н.к.э) | 0,15 | 0,16 | 0,23 | 0,26 | 0,30 | 0,35 | 0,46 | 0,57 | 0,57  |
| число электронов           | 3,8  | 3,8  | 4,1  | 4,2  | 4,0  | 3,7  | 4,0  | —    | —     |

ксииминогексановой кислоте нитрогруппы до гидроксилamina. Третичный характер нитрогруппы в кислоте подтверждается также наличием полярографической волны в щелочной области. Таким образом, указание [1] о положении нитрогруппы согласуется с данными полярографического исследования.

Совпадение полярографических характеристик соединений с открытой цепью, содержащих нитрогруппу у третичного атома углерода, с аналогичными характери-

ками ароматических соединений отмечается впервые. Это указывает на равноценность сопряжения типа  $-C=NOH$  и  $-C=C-N\begin{smallmatrix} O \\ // \\ O \end{smallmatrix}$  в смысле его влияния на ха-



рактер восстановления нитрогруппы.

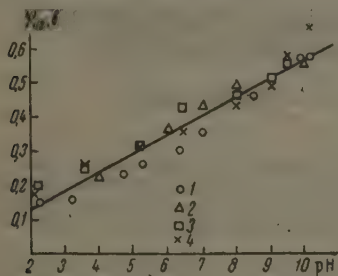


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость потенциалов полуволн от pH фона

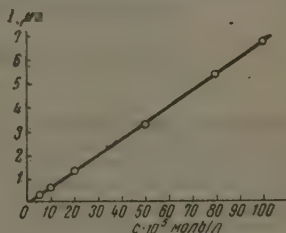


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость диффузионного тока от концентрации 6,6-нитрогидроксииминогексановой кислоты

В 6,6-нитрогидроксииминогексановой кислоте имеется еще одна полярографически активная группа — оксимная. Однако наши попытки получить полярографическую волну восстановления оксимной группы в изученном фоне не привели к успеху.

Между диффузионным током и концентрацией 6,6-нитрогидроксииминогексановой кислоты наблюдается прямая пропорциональность (рис. 3), что может быть с успехом использовано для аналитических целей при изучении окисления циклогексанола азотной кислотой.

Лисичанский филиал ГИАП

Поступила  
9.VII.1960

#### ЛИТЕРАТУРА

1. H. Godt, G. Quinn, J. Amer. Chem. Soc., 78, 1461, 1956.
2. Глестон, Введение в электрохимию, Изд. иностр. лит., М., 1951, стр. 83.
3. А. П. Терентьев и Л. А. Яновская, Реакция и методы исследования органических соединений, кн. 5, Госхимиздат, М., 1957.

## О ФОТОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ В ПИРИДИНОВЫХ РАСТВОРАХ ТИАЗИНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

Х. Л. Арван и Д. Н. Глебовский

Освещение освобожденных от кислорода тиазиновых красителей в присутствии восстановителей, как известно, приводит к образованию бесцветной лейкоформы красителя [1—5]. Введение кислорода вызывает более или менее полную регенерацию окраски. В качестве восстановителей обычно применяются аскорбиновая кислота, фенилгидразин, гидрохинон и т. д.

В настоящей работе показано, что лейкоформа образуется и при освещении растворов тиазиновых красителей низкой концентрации в чистом сухом пиридине без каких бы то ни было добавок.

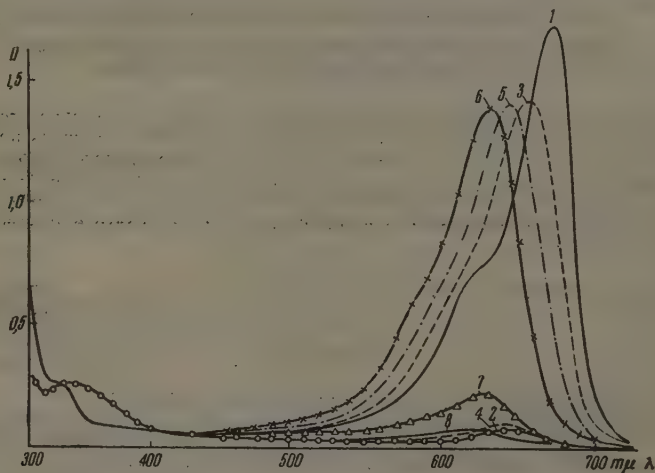


Рис. 1. Влияние освещения на спектр поглощения раствора метиленового голубого в пиридине: 1 — до освещения; 2 — после 4-минутного освещения; 3 — после введения воздуха; 4 — после повторного освещения в течение 10 мин.; 5 — после введения воздуха; 6 — после трехкратного освещения и последующей регенерации воздухом; 7 — после 10-минутного освещения; 8 — после 20-минутного освещения

В работе использовались метиленовый голубой и тионин. В качестве растворителя использовался пиридин, очищенный по методу Арьдта [6] путем осаждения перхлората пиридиния из солянокислого раствора пиридина с последующим разложением соли в токе сухого аммиака. Отогнанный пиридин сушился затем над свежепрокаленной окисью кальция.

По другому способу продажный пиридин ректифицировался на стандартной колонке эффективностью 10—15 теор. тарелок. Фракция, отобранная в интервале 114—115°, после сушки свежеприготовленной окисью кальция использовалась для приготовления растворов.

Концентрация растворов красителей в пиридине была  $10^{-4}$ — $10^{-5}$  М. Для измерения сигнала электронного парамагнитного резонанса пиридинового раствора метиленового голубого использовался раствор большей концентрации ( $10^{-3}$  М).

В процессе работы для некоторых опытов помимо специально очищенного пиридина применялись также образцы пиридина, осушенного и очищенного обычным способом,



в том числе и образцы, полученные из других лабораторий. При этом было обнаружено, что в спектре поглощения красителя, регенерированного из фотопродукта, в некоторых образцах пиридина появляется широкая полоса поглощения с максимумом у 520 м $\mu$ . Аналогичная полоса найдена и в спектре тионина, растворенного в этих же образцах. Путем ректификации на колонке эффективностью 10 теор. тар. удалось выделить примесь, вызывающую появление полосы 520 м $\mu$  во фракции, отобранной в интервале 103—113°. Аналогичная полоса поглощения появляется также при введении алифатических аминов в растворы тионина в чистом пиридине. Подкисление растворов ведет к исчезновению полосы. По-видимому, появление полосы при 520 м $\mu$  следует приписать наличию в пиридине примеси алифатических аминов.

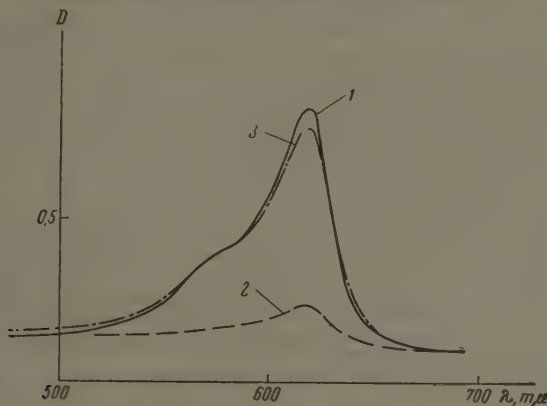


Рис. 2. Влияние освещения на спектр поглощения раствора тионина в пиридине: 1 — до освещения; 2 — после 80-минутного освещения; 3 — после введения воздуха

Существенно, что легкие органические основания присутствуют в большинстве партий продажного пиридина. Поэтому использовать пиридин для целей физико-химического анализа можно только после предлагаемой нами пробы на тионин\*. Наличие полосы поглощения при 520 м $\mu$  свидетельствует о присутствии в пиридине примесей основного характера.

Методика освобождения растворов от кислорода была описана ранее [8].

Источником освещения служила прожекторная полупосеребренная лампа ПЖ мощностью 100 *вт*. Свет фокусировался конденсором, пропускался через водяной фильтр и светофильтры, отсекающие коротковолновое излучение (до 600 м $\mu$  для метиленового голубого и до 550 м $\mu$  для тионина).

**Результаты.** На рис. 1 приведены кривые поглощения раствора метиленового голубого, подвергнутого многократному освещению в отсутствие кислорода с последующим его введением. Из рис. 1 видно, что интенсивно окрашенный раствор полностью обесцвечивается уже после 4-минутного освещения (кривая 2). После введения воздуха наблюдается восстановление окраски. Однако спектр поглощения оказывается несколько смещенным в сторону коротких длин волн по сравнению со спектром исходного раствора (кривая 3). Повторное освещение раствора в отсутствие кислорода также вызывает обесцвечивание (кривая 4), а последующая регенерация сопровождается еще большим сдвигом кривой поглощения в сторону коротких длин волн (кривая 5).

В результате многократного проведения операции новое положение максимума полосы поглощения близко к положению максимума полосы тионина. В то же время обесцвечивание и последующая регенерация растворов тионина, как видно из рис. 2, не сопровождаются смещением полосы поглощения красителя. Подобный процесс наблюдался нами ранее в формамиде [7] и в присутствии кремневой кислоты [8] и связывался с фотохимическим деметилированием красителя и превращением его вследствие этого в тионин.

Существенно, что выцветание тионилла происходит значительно медленнее, чем метиленового голубого. Для полного обесцвечивания требуется многочасовое освещение.

\* В очистке и опробовании различных образцов пиридина принимал участие лаборант А. Г. Воробьев. Авторы приносят ему благодарность.

Спектральное сравнение полученного нами фотопродукта с обычной лейкоформой красителя затруднено значительным поглощением пиридина в ультрафиолетовой области, где в основном расположены полосы поглощения лейкосоединений тиазиновых красителей [1, 9]. Тем не менее, из рис. 1 видно, что исчезновение поглощения в основной полосе сопровождается понижением ультрафиолетовой полосы поглощения (на рисунке виден лишь ее длинноволновый край\*). Кроме того, возникает небольшая размытая полоса поглощения с максимумом приблизительно у 340 мμ. Эту полосу следует, вероятно, отождествить с полосой поглощения лейкооснования метиленового голубого, расположенной в других средах у 320—325 мμ [1, 10].

Обратимое выцветание растворов тиазиновых красителей в пиридине при освещении в отсутствие кислорода представляет собой, по-видимому, процесс их восстановления с образованием лейкоформы. Однако свойства ее несколько отличаются от свойств лейкоформы, образующейся в присутствии обычных восстановителей. Последняя выдерживает без разрушения значительное нагревание и может быть даже возогнана при температуре выше 100° [9]. Фотопродукт, полученный нами, уже при нагревании до 50—60° в условиях вакуума разрушается — раствор начинает окрашиваться. Удаление растворителя перегонкой в вакууме также вызывает разрушение фотопродукта. Однако в обоих случаях полная регенерация окраски наступает лишь после введения воздуха.

Все вышеизложенное заставляет предположить, что в данном случае восстановителем является сам пиридин.

Измерение спектров электронного парамагнитного резонанса\*\* выцветших растворов метиленового голубого в пиридине указывает на отсутствие в них радикалов. Процесс, таким образом, не может рассматриваться как чисто электронное восстановление. По-видимому, пиридин в условиях опыта образует с красителем комплексное соединение, устойчивое только в отсутствие кислорода. Пиридин играет роль адденда, и восстановление красителя в комплексе осуществляется за счет α-водорода пиридинового кольца. Разрушение комплекса при отгонке пиридина или нагревании раствора приводит к регенерации красителя.

Авторы выражают глубокую благодарность академику А. Н. Теренину, под руководством которого выполнялась настоящая работа, а также А. Т. Вартаияну за ряд ценных советов.

Поступила  
3.VII.1961

#### ЛИТЕРАТУРА

1. G. Holst, Zur Photochemie der reversiblen Redox Prozesse, Lund, 1938.
2. M. Pestemer, Z. Elektrochem., 58, 121, 1954.
3. G. Oster, N. Wotherspoon, J. Chem. Phys., 22, 157, 1954.
4. Е. П. Кострюкова, Укр. хим. ж., 21, 54, 1955.
5. R. Havemann, H. Pietsch, Z. phys. Chem., 241, 257 и 267, 1959.
6. F. Arndt, P. Nachtrwey, Berichte, 59B, 448, 1926.
7. Х. Л. Арван и Н. В. Иванова, Ж. физ. химии, 35, 1215, 1961.
8. Х. Л. Арван, Г. А. Корсуновский и Ю. С. Лебедев, Докл. АН СССР.
9. А. Т. Вартаиян, Оптика и спектроскопия, 1, 478, 1956.
10. А. Т. Вартаиян, Ж. физ. химии, 29, 1304, 1955.

---

\* Максимум этой полосы поглощения расположен у 295 мμ: измерение спектра поглощения пиридинового раствора метиленового голубого в более коротковолновой области производилось в очень тонком слое раствора; соответствующие кюветы не позволяют произвести эвакуацию кислорода.

\*\* Авторы приносят благодарность В. Е. Холмогорову за измерение спектров электронного парамагнитного резонанса.

## РЕЦЕНЗИИ

Н. Д. То м а ш о в. «Теория коррозии и защиты металлов», Изд.-во АН СССР, 1959 год.

Вопросы борьбы с коррозией металлов в современной технике приобретают исключительно важное значение, так как ущерб, причиняемый коррозией народному хозяйству, огромен.

Исследованиями в области коррозии и защиты металлов занято большое число научных работников академических, учебных и промышленных институтов, и число их постоянно увеличивается. Отсюда вполне понятен тот огромный спрос, который имеется в настоящее время на литературу по вопросам коррозии и защиты металлов. В настоящее время количество ежегодных публикаций в различных журналах нашей страны по вопросам коррозии и защиты составляет ориентировочно 200 статей, в мировой литературе — порядка 2000 статей. Естественно, что кроме статей очень желателен и выпуск книг, обобщающих имеющиеся достижения в этой области.

У нас в Союзе выпущенные в свет обобщающие монографии по вопросам коррозии и защиты металлов (Г. В. Акимов, Теория и методы исследования, 1945 г.; Основы учения о коррозии, 1946 г.) стали уже библиографической редкостью. Одновременно с этим за прошедшие 14 лет накопилось большое количество новых интересных данных по проблеме коррозии и защиты металлов и в этом отношении надо приветствовать выпуск книги Н. Д. Томашова «Теория коррозии и защиты металлов», Изд.-во АН СССР, 1959 г., 4000 экз., и дополнительное издание 1960 г., 4000 экз.

В этой книге автор, являющийся одним из крупнейших ученых-коррозионистов, обобщил результаты своей более чем 25-летней работы в области коррозии металлов.

Книга Н. Д. Томашова содержит 20 глав. Написана простым понятным языком, снабжена большим количеством таблиц и графиков, которые могут быть использованы при практической работе.

В главах II — V рецензируемой книги дается систематическое изложение теории химической коррозии металлов, в частности, термодинамика и кинетика образования окисных пленок на металлах, механизм химического окисления металлов, а также некоторые вопросы газовой коррозии.

В главах VI — XIII излагаются элементы теории электрохимической коррозии металлов. Автор обосновал электрохимический механизм коррозионного разрушения металлов, развил понятие о контролирующем факторе коррозионного процесса, установил основные закономерности работы коррозионных элементов в условиях пассивного состояния и рассмотрел ряд других проблем, которые помогают в разработке новых научно обоснованных путей борьбы с коррозией. Большой и ценный теоретический материал является как бы базой для рассмотрения других более конкретных вопросов коррозии, которым автор посвящает последующие главы книги.

В главах XIV — XVI излагается современная теория коррозии металлов в атмосферных, почвенных и морских условиях. Эти разделы рецензируемой книги представляют большой интерес для научных и инженерно-технических работников, связанных с эксплуатацией металлов в природных условиях.

Наконец, в главах XVII — XX приводится фактический материал по коррозионной устойчивости металлов и сплавов как на основе железа, так и цветных металлов.

В целом рецензируемая книга, обобщающая интересный и обширный теоретический и практический материал по важнейшим вопросам коррозии металлов и сплавов, принесет большую пользу научным и инженерным работникам многих отраслей народного хозяйства.

Недостатком книги является, на наш взгляд, то, что, хотя она и называется «Теория коррозии и защиты металлов», однако вопросам защиты в ней уделено недостаточное внимание. А ведь в конечном счете целью развития теории коррозии является создание научных основ для разработки наиболее рациональных методов защиты. Есть в книге и ряд других недочетов, однако на наш взгляд, это не принципиальные недостатки. В одних случаях — это недостаточно точные формулировки, в других — опечатки или случайные ошибки, конечно, они ни в какой мере не нарушают большой научной значимости и практической важности этой интересной монографии. С этой точки зрения нам кажется не вполне справедливой рецензия Я. М. Колотыркина и В. М. Новаковского, помещенная в Вестнике АН СССР № 9 за 1960 г. Правильно отмечая неточности, допущенные Н. Д. Томашовым в трактовке понятия «электродный потенциал», рецензенты обвиняют автора книги в общем неверном изложении теоретических положений электрохимии, не давая конкретных примеров, а ограничиваясь общими словами. Вряд ли подобные замечания могут помочь автору внести необходи-



мые исправления при последующих изданиях книги (желательность которых, кстати говоря, признается самими авторами рецензии). Многие замечания рецензентов носят явно полемический характер. Так, например, рецензенты считают, что науки о коррозии и защите нет и существовать не может, что это лишь раздел физической химии или электрохимии. В то же время Я. М. Колотыркин и В. М. Новаковский соглашаются с тем, что коррозия имеет свой предмет исследования и свои, присущие только ей методы, т. е. основные черты, характеризующие самостоятельность научной дисциплины. Таким образом, по существу остается только вопрос о том, вышла ли наука о коррозии за рамки физической химии (Н. Д. Томашов) или не вышла (Я. М. Колотыркин, В. М. Новаковский). Вопрос, имеющий сугубо академический интерес, — явно дискуссионный и вряд ли заслуживающий обсуждения в плане рассматриваемой монографии. Мы, со своей стороны, считаем, что при современном развитии дисциплины о коррозии и защите металлов она с полным основанием может рассматриваться как уже достаточно сформировавшаяся самостоятельная научная область.

Можно также соглашаться или не соглашаться с положениями, выдвигаемыми Н. Д. Томашовым по вопросам «субмикрон неоднородности» поверхности, пассивности и т. д., но вряд ли правильно априори объявлять взгляды автора неверными и считать это недостатком книги. Мы, например, как и Я. М. Колотыркин и В. М. Новаковский, не согласны с определением и расчетом пассивности, данным в книге. Определение, даваемое Н. Д. Томашовым, на наш взгляд, довольно формально. Однако мы считаем, что все же вопрос это дискуссионный и требует всестороннего обсуждения, тем более, что Н. Д. Томашов уже неоднократно высказывал в ранее напечатанных статьях свою точку зрения на пассивность металлов и возражений по этому поводу не было.

Мы надеемся, что при переиздании книги, которое, кстати говоря, надо осуществить побыстрее, автор учтет замечания, указанные в рецензиях, и дополнит свою монографию главой, содержащей классификацию имеющихся видов защиты, их краткую характеристику и принципы, которыми надлежит руководствоваться при выборе вида защиты; тогда этот ценный труд приобретет еще большую полноту и законченность.

*А. И. Голубев, А. В. Белобжецкий и Ю. Н. Михайловский*

**Проблемы полупроводников, том V.** Рефераты коллоквиума Комиссии по полупроводникам Союза Германских физических обществ, состоявшегося в Бад-Пирмонте в 1959 г. Под редакцией проф. доктора Фрида Заутера. Изд. Фр. Вивег и сын, Брауншвейг, 1960. VII + 343 стр. с 132 рис. В пер. Ц. 48 г. м. (Halbleiterprobleme, Bd V, Fr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig, 1960).

Настоящий пятый выпуск серии «Проблемы полупроводников» вышел под редакцией Заутера (Кёльн), заменившего проф. Шоттки, бывшего бессменным редактором четырех первых выпусков. Этим обусловлено некоторое изменение характера издания, так как новый редактор по ряду причин отступил от метода редакционной работы проф. Шоттки, детально прорабатывавшего каждую из публикуемых статей, снабжавшего их примечаниями и следившего за единством системы обозначений во всей серии. Настоящий выпуск представляет собой сборник оригинальных статей в том виде, как они были представлены авторами. В отличие от предшествовавших выпусков не помещены материалы дискуссии по докладам; это обусловлено тем, что для печати тексты докладов переработаны авторами с учетом имевшего место обмена мнениями.

В настоящем выпуске, имеются восемь статей. В статье Яумана (Физический институт Кёльнского университета) «Новые результаты инфракрасной спектроскопии твердых тел» приводятся результаты исследования тонкой структуры спектров поглощения (и частично эмиссии) у края фундаментальной полосы кристаллов германия и кремния, лежащего у этих веществ в ближней инфракрасной области. Таким путем исследованы явления «циклотронного резонанса», собственные колебания решетки, тонкая структура вблизи канта поглощения, вызываемая наложением магнитного поля (расщепление непрерывных энергетических зон на дискретные «уровни Ландау»), экситонные спектры, положение уровня Ферми, поглощение свободными носителями, на примесных атомах и др.

В статье Фольберта (Исследовательская лаборатория Сименс-Шуккерт Верке, Эрланген) «Обзор физико-химических свойств соединений  $A^{III}B^V$  в связи с их диаграммами состояния» дается разбор методов синтеза бинарных соединений элементов третьей и пятой групп периодической системы, расширяющих ассортимент полупроводниковых материалов и позволяющих решить ряд задач, бывших неразрешимыми, с одноатомными полупроводниками. С теоретической точки зрения, эти вещества представляют интерес, так как являются связующим звеном между кристаллами элементов IV группы с чисто ковалентными связями и соединениями  $A^{II}B^{VI}$ , у которых связь имеет более выраженный ионный характер. На основе диаграмм состояния соответствующих бинарных систем даются схемы рационального проведения синтеза, краткие сведения о технологическом его оформлении и физико-химическая характеристика получаемых продуктов. Дается исчерпывающая литература вопроса, доведенная до 1960 г. (130 ссылок).

В статье Крёмера (Центральная лаборатория фирмы Филипс, Гамбург) «Отрицательные эффективные массы в полупроводниках», исходя из теоретических предположений, высказывается предположение о возможности существования в валентной зоне полупроводников дырочных носителей с отрицательной эффективной массой, что было подтверждено путем исследования циклотронного резонанса. На кривых зависимости величины поглощения высокочастотных колебаний от наложенного магнитного поля обнаруживаются, наряду с резкими максимумами, соответствующими тяжелым и легким дыркам с положительными массами, столь же резкий минимум, обусловленный дырками с отрицательной массой. Такие носители ускоряются в направлении, противоположном направлению действующей силы и не заимствуют энергию от поля, а передают ему свою энергию. Полупроводники, содержащие только носители с отрицательной массой, могут поэтому быть использованы для устройства усилителей и генераторов микроволнового диапазона.

В статье Маделунга («Поведение полупроводников в сильных магнитных полях» дается очерк явлений, вызываемых в полупроводниках наложением сильных магнитных полей; более подробно излагаются сравнительно хорошо исследованные области прежде всего магнито-оптические явления. Менее изученные вопросы освещаются лишь в такой степени, чтобы читатель мог приступить к самостоятельному их изучению по оригинальной литературе, подробный список которой доведен до 1959 г.

Статья Шмидта (Институт теоретической физики Кёльнского университета) «Влияние структуры зон и взаимодействий между электронами и решеткой на поглощение света в полупроводниках» посвящена рассмотрению процессов двух родов: прямые переходы электронов и дырок из зоны в зону (только за счет энергии и импульса поглощенного кванта), обуславливающие главную часть поглощения при больших частотах, и не прямые переходы в пределах зоны или между зонами, сопровождающиеся взаимодействием с решеткой. Во втором случае изменение энергии и импульса электрона или дырки происходит за счет поглощаемого светового кванта и низкочастотных колебаний решетки. Такие процессы обуславливают поглощение в далекой длинноволновой области. Рассмотрение структуры зон и условий взаимодействия с решеткой ведется на примерах германия, кремния и антимонида индия, для которых дается расчет спектров поглощения. Прилагается список литературы из 43 названий.

В статье Гейста (Физический институт Кёльнского университета) дается описание техники Мазар. Мазар представляет собой устройство для получения или усиления микроволн в диапазоне частот от 300 до 20 000 *Mc* (название образовано из начальных букв фразы *Microwave amplification by simulated of radiation*). Техника Мазар привлекает сейчас большое внимание, особенно в области межпланетной радиолокации и радиоастрономии, так как обеспечивает недоступным другими методами низкий уровень шумов, а вследствие когерентности получаемого излучения допускает острую фокусировку направленных пучков. К реферату прилагается исчерпывающий список литературы (173 названия).

Статья Цюллера (Сименс — Шуккерт Верке) «Дополнения к реферату «Карбид кремния, свойства и применение» (см. Проблемы полупроводников, т. 3, стр. 207—229)» посвящена обзору работ доведенному до 1958 г. включительно (62 названия).

Статья Гауффе и В. Шоттки «Образование пленок при реакциях на поверхности металлов» является наиболее крупной из работ, помещенных в настоящем сборнике (137 стр. с 29 рис.). Основой ее является доклад Гауффе, сделанный в 1955 г. на коллоквиуме по полупроводникам в Майнце. Для настоящего издания он коренным образом переработан с участием В. Шоттки, причем учтены результаты работ, появившихся после 1955 г. В обсуждении материала принимал участие Вагнер. В статье разбирается механизм образования только компактных, не имеющих пор поверхностных пленок на чистых металлах при взаимодействии их с газообразными и жидкими реагентами. В первом разделе рассматриваются миграция электронных и ионных носителей тока в неметаллических кристаллах, влияние градиентов химического потенциала и электрического поля на механизм миграции и связь между переносом дефектов и эффективным массопереносом компонентов соединения через решетку. Во втором разделе выводятся общие уравнения для скорости роста оксидных слоев при амбиполярной диффузии одного или обоих компонентов через квазинейтральный слой окиси (теория Вагнера). Третий раздел посвящен разбору более сложного случая — образованию на поверхности металла весьма тонких слоев при низких температурах; осложнение механизма процесса здесь обусловлено отсутствием электронной нейтральности вследствие возникновения пространственных и поверхностных зарядов. В последнем, четвертом разделе, делается попытка перенести выводы относительно механизма окисления металлов в газах при низких температурах на образование оксидных пленок на металлах в водных растворах электролитов-окислителей.

Так же, как и предшествующие выпуски этой серии, пятый том «Проблемы полупроводников» можно рекомендовать вниманию всех, интересующихся физической химией твердого состояния.

А. А. Бундель.



## СОДЕРЖАНИЕ тома XXXV за 1961 г.

## ВЫПУСК I

|   |     |
|---|-----|
| А. П. Рущков. О сравнительной оценке лиотропного действия ионов на свойства водных растворов электролитов . . . . .   | 3   |
| В. С. Комаров и Н. Ф. Ермоленко. Зависимость селективного характера адсорбции от природы бинарных смесей . . . . .  | 9   |
| А. А. Хархаров и Н. В. Иванова. Крашение синтетических волокон . . . . .  | 15  |
| А. Т. Санжаровский. Влияние добавки $\text{SO}_2$ на электролиз и свойства осадков марганца . . . . .   | 20  |
| Ф. Н. Козленко и С. П. Мискиджян. Исследование двойных неводных систем методом измерения электродвижущих сил. II . . . . .  | 26  |
| В. Ю. Урбах. Некоторые вопросы теории химических равновесий . . . . .   | 31  |
| Г. Г. Сухотина и А. М. Сухотин. Об ассоциации ионов в растворах. VII . . . . .  | 41  |
| С. Попович и М. Поп. Реохор групп . . . . .   | 48  |
| К. И. Иванов и Е. Д. Влиянская. Обращение негативного каталитического влияния анилина при действии его на различные стадии автоокисления углеводов . . . . .  | 50  |
| В. Н. Никулин и М. З. Цыпин. Катодное восстановление щавелевой кислоты в зависимости от структуры и кристаллографической характеристики свинцового электрода . . . . .  | 58  |
| А. А. Баландин и П. Тетени. Кинетика дегидрогенизации спиртов различного строения на меди . . . . .   | 62  |
| Р. Н. Нурмухаметов и Д. Н. Шигорин. О природе спектров люминесценции антрахинона и его $\beta$ -производных в замороженных растворах . . . . .  | 72  |
| Б. П. Крыжановский и А. Я. Кузнецов. Характер нарушения стехиометрии и электропроводность монооксида олова . . . . .  | 80  |
| В. Н. Никулин. Катодное восстановление кислорода в зависимости от ориентации и структуры кристаллитов электрода. V . . . . .  | 84  |
| Ю. Н. Вольнов. Электролиз неводных растворов галогенидов олова . . . . .  | 90  |
| А. М. Евсеев. Расчет статистической суммы состояний методом ячеек . . . . .   | 94  |
| В. А. Зиновьев, А. Б. Шейнин и В. Л. Хейфец. Осциллографическое исследование кинетики электродных процессов. II . . . . .   | 98  |
| С. В. Трачук. Исследование электровосстановления кислорода на пористых катодах из металлов подгруппы хрома . . . . .  | 102 |
| Р. Ф. Мочарнюк. Высокотемпературное окисление циркония в состояниях наклепа и рекристаллизации . . . . .  | 112 |
| П. М. Нассонов. Изотермы адсорбции и кинетика сорбции и десорбции газов на неоднородных поверхностях . . . . .  | 118 |
| Ю. М. Голутвин и Лян Цзинь-куй. О теплотах образования, теплосодержаниях и теплоемкостях силицидов хрома . . . . .  | 129 |
| Г. А. Хачкурузов и И. С. Милевская. К вычислению термодинамических функций многоатомных газов с жесткими молекулами . . . . .   | 142 |
| Н. А. Бозин и М. М. Куртепов. Влияние хрома и никеля в нержавеющей стали на границы устойчивого пассивного состояния . . . . .  | 152 |
| А. Л. Ротинян и Е. Н. Молоткова. Катодная поляризация при совместном разряде ионов железа, кобальта и водорода . . . . .  | 158 |
| П. Г. Маслов и Ю. П. Маслов. К методу вычисления термодинамических свойств без знания электронных и колебательных спектров . . . . .  | 164 |
| В. А. Полтораки и В. В. Воеводский. Кинетика крекинга пропана в присутствии добавок кислорода. I . . . . .  | 176 |
| С. Л. Киперман. О соотношении между постоянными уравнений кинетики гетерогенных каталитических реакций и энергиями связей . . . . .   | 181 |
| Е. П. Чернева, С. Р. Барабанов, В. А. Брюханов, А. Б. Пашков и Н. Н. Туницкий. Изменение селективности монофункциональных сульфокатионитов в зависимости от концентрации исходных растворов электролитов и зарядов обменивающихся ионов . . . . . | 189 |
| В. В. Поповский, Г. К. Боресков и В. С. Музыкантов. Исследование механизма окисления водорода на окиси-закиси кобальта при помощи изотопа кислорода $\text{O}^{18}$ . . . . .   | 192 |

|   |     |
|---|-----|
| В. А. Лавренко. Об анодном электролитическом окислении рения . . .                              | 198 |
| В. Г. Самойлович и Ю. В. Филиппов. Электрическая теория озонаторов. VIII . . . . .              | 201 |
| И. К. Маршаков и А. Н. Занина. Механизм коррозионного разрушения железа по ватерлинии . . . . . | 206 |

### Методы и техника физико-химического исследования

|   |     |
|---|-----|
| П. П. Пугачевич. Прибор для измерения поверхностного натяжения расплавов методом максимального давления в газовом пузырьке . . . . .                              | 212 |
| Э. Д. Кочман. Вольтамперограф . . . . .   | 214 |
| В. П. Шведов и А. В. Степанов. Прибор для непрерывного электролиза . . . . .  | 217 |
| Ю. Ф. Рыбкин, Н. Ф. Шевченко и Н. А. Измайлов. Электрометрическая установка с динамическим конденсатором для измерения контактных разностей потенциалов . . . . . | 220 |

### Дискуссия

|   |     |
|---|-----|
| Г. В. Быков. О зависимости между электронными зарядами и энергиями связей . . . . . | 222 |
|---|-----|

### Хроника

|   |     |
|---|-----|
| Б. П. Беринг и В. В. Серпинский. К 60-летию со дня рождения академика М. М. Дубинина . . . . .            | 225 |
| Я. И. Герасимов, В. А. Коллер и Г. П. Хомченко. К 70-летию со дня рождения проф. К. Г. Хомякова . . . . . | 228 |

### ВЫПУСК 2

|   |     |
|---|-----|
| А. В. Киселев. Энергия взаимодействий адсорбат — адсорбент и адсорбат — адсорбат в монослоях на поверхностях твердых тел . . . . .  | 233 |
| П. П. Шорыгин, В. П. Рошупкин, В. А. Петухов и З. С. Егорова. Влияние заместителей на свойства молекул, содержащих систему сопряженных П-связей . . . . .                         | 258 |
| А. А. Аршинов и И. М. Востриков. Исследование ионизации пламен электродным методом . . . . .  | 269 |
| С. С. Кабалкина. Рентгенографическое исследование кристаллической структуры мочевины и тиомочевины при высоком давлении . . . . .   | 276 |
| В. А. Полторац. Кинетика крекинга пропана в присутствии добавок кислорода. II . . . . .   | 284 |
| В. Н. Никулини и П. В. Замурагин. Влияние структуры и кристаллографической характеристики электронов на электровосстановление пировиноградной кислоты . . . . .                   | 287 |
| А. А. Шидловский и К. В. Валкина. Теплота образования йодата и бихромата натрия и хлороплатината аммония . . . . .  | 294 |
| Т. А. Поспелова, Н. И. Кобозев и Е. Н. Еремин. Каталитический синтез перекиси водорода из элементов на палладии. I . . . . .  | 298 |
| Ф. И. Дубовицкий, В. А. Струнин, Г. Б. Манелис и А. Г. Мержанов. Термическое разложение тетрила при различных $m/V$ . . . . .   | 306 |
| В. Б. Лазарев и П. П. Пугачевич. О предельной поверхностной активности в тройных растворах . . . . .  | 314 |
| В. С. Юнгман. Учет центростремительного растяжения молекул типа симметричного волчка при вычислении термодинамических функций . . . . .   | 319 |
| А. С. Железняк. Исследование азеотропизма в бинарных системах, образуемых низкомолекулярными органическими одноосновными кислотами с водой . . . . .                              | 322 |
| Э. Л. Нагаев. Хемосорбция на не вполне полярных кристаллах . . . . .  | 327 |
| В. И. Малкин. О зависимости относительной подвижности катионов от соотношения их координационных чисел в трехкомпонентных силикатных расплавах . . . . .                          | 336 |
| Л. Д. Юшина, С. Ф. Пальгуев и С. В. Карпачев. Исследование электрохимических цепей с твердыми электролитами. I . . . . .  | 342 |
| А. И. Фаличева и Р. И. Цыфанова. Исследование скорости анодного растворения никеля в азотной кислоте . . . . .  | 350 |
| В. И. Зыков. Исследование влияния некоторых поверхностноактивных органических катионов на кинетику восстановления $\text{JO}_3^-$ аниона на ртутном капельном электроде . . . . . | 355 |

|   |     |
|---|-----|
| Т. Я. Косолапова и Г. В. Самсонов. Кинетика окисления карбидов хрома . . . . .  | 363 |
| II. Д. Томашов, Ю. Н. Михайловский и В. В. Леонов. Механизм электрохимической коррозии металлов под изоляционными покрытиями. I . . . . .                                 | 367 |
| А. С. Баберкин. О порядке устойчивости твердых нитратов к действию излучения . . . . .  | 373 |
| О. В. Пестеров и В. Б. Евдокимов. Изучение дисперсности катализаторов термоманнитным методом . . . . .  | 376 |
| Е. А. Ефимов и И. Г. Ерусалимчик. Анодное растворение кремния в плавиковой кислоте . . . . .  | 384 |
| В. А. Полуэктов, С. Я. Пшежецкий и В. М. Чередищев. Критические условия воспламенения бутана с кислородом и влияние на поверхности . . . . .                              | 389 |
| Г. А. Емельяненко. О влиянии температуры на скорость электроосаждения цинка из серноокислых растворов . . . . .   | 393 |
| М. С. Кистенев. Об окраске азометиновых красителей производных пивендила . . . . .  | 401 |
| Гао Цай-шэн и Я. Н. Гохштейн. Диффузия электролитов и полярографический метод. Коэффициенты диффузии уранил-иона в водных растворах HCl, различной концентрации . . . . . | 404 |
| Ю. В. Филиппов и Ю. М. Емельянов. Электросинтез озона. I . . . . .  | 407 |
| О. К. Скарре и М. О. Терешкевич. Изучение влияния природы катиона на подвижность атомов кислорода в анионе в водных растворах. II . . . . .                               | 416 |
| М. Е. Простаков, А. И. Леви и В. П. Кочергин. Исследование анодного поведения цинка и олова в щелочных электролитах . . . . .   | 420 |
| К. К. Андреев, А. П. Глазкова и И. А. Терешкин. К вопросу о влиянии давления на горение жидких взрывчатых веществ . . . . .   | 426 |
| М. М. Местечкин. О связи значений параметров в стандартном методе ИКАО, определяемых из различных данных . . . . .  | 431 |
| С. Г. Майраковский, Н. В. Барашкова и Ф. Д. Алашев. Полярографическое поведение анабазина . . . . .   | 435 |
| Е. Т. Денисов и В. В. Харитонов. Механизм жидкофазного окисления циклогексанола . . . . .   | 444 |
| Р. М. Флид и О. Н. Темкин. Кинетика и механизм каталитических превращений ацетилена. V . . . . .  | 452 |

#### Методы и техника физико-химического исследования

|   |     |
|---|-----|
| Я. В. Мирский и М. Г. Митрофанов. Разделение углеводородных смесей при помощи молекулярного сита . . . . .  | 460 |
| Р. Ф. Васильев, О. Н. Карпунин и В. Л. Шляпинтох. Установка для измерения слабых световых потоков . . . . . | 461 |

#### Дискуссия

|  |     |
|--|-----|
| [Г. Л. Натансон] и Е. Н. Ушакова. Критика некоторых работ по теории фильтрации аэрозолей . . . . .   | 463 |
| Л. В. Радужкевич. К вопросу о современном состоянии теории фильтрации аэрозолей (ответ на критические замечания в статье Г. Л. Натансона и Е. Н. Ушаковой) . . . . . | 467 |
| II. Б. Берсукер. О невозможности нового типа изомерии, основанного на внутренней конфигурационной асимметрии в комплексных соединениях . . . . .                     | 471 |

#### Письма в редакцию

|   |     |
|---|-----|
| Б. Б. Кудрявцев. О волнах двух родов, распространяющихся в гелях . . . . .    | 473 |
| II. Н. Годнев и А. С. Свердлин. О равновесии изомеров дихлорбензола . . . . . | 474 |

#### Хроника

|  |     |
|--|-----|
| А. В. Киселев. Гордоновская конференция по химии поверхностей раздела в США 4—8 июля 1960 года . . . . . | 476 |
|--|-----|

#### ВЫПУСК 3

|  |     |
|--|-----|
| А. А. Баландин. К столетию со дня рождения акад. Н. Д. Зелинского . . . . .  | 481 |
| В. М. Казакова и Л. С. Фельдштейн. Диэлектрическая поляризация молекулярных соединений ароматических аминов с нитрофенолами и систем триэтиламина и пиридина с водой . . . . . | 488 |

|   |     |
|---|-----|
| Е. Я. Горенбейн. Влияние природы катионов и анионов на вязкость растворов электролитов в растворителях с малой диэлектрической проницаемостью . . . . .                 | 492 |
| И. В. Калечиц и Инъ Юань-генъ. Кинетика гидрирования олефинов и гидрогенолиза тиофена при их совместном протекании на кобальт-алюмо-молибденовом катализаторе . . . . . | 501 |
| В. С. Сотников и А. С. Белановский. Адсорбция поверхностью германия ионов некоторых металлов из воды . . . . .  | 509 |
| А. Б. Шейнин, В. А. Зиновьев и В. Л. Хейфец. Осциллографическое исследование кинетики электродных процессов. III . . . . .  | 513 |
| А. Н. Мурин. К теории жидкостной термодиффузионной делительной колонки . . . . .  | 517 |
| Ф. И. Дубовицкий, Г. Б. Манелис и Л. П. Смирнов. Кинетика термического разложения тринитрофенилметилнитроамин (тетрил) . . . . .  | 521 |
| П. П. Пугачевич и В. В. Назарев. Экспериментальное изучение поверхностного натяжения металлических растворов. III . . . . .   | 530 |
| Г. А. Поспелова и Н. И. Кобозев. Каталитический синтез перекиси водорода из элементов на палладии. II . . . . .   | 535 |
| Е. А. Ефимов и И. Г. Ерусалимчик. Анодное растворение германия в присутствии восстановителей . . . . .  | 543 |
| К. Н. Баранов. О равновесии в тройных расслаивающихся системах с высаливанием . . . . .   | 548 |
| О. К. Скарре, М. О. Терешкевич и А. Г. Юдашина. Изучение подвижности атомов водорода в монокристаллах кислот . . . . .  | 558 |
| П. М. Ковба, Е. А. Ипполитова, Ю. П. Симанов и В. И. Спицын. Изучение кристаллического строения уранатов. I . . . . .   | 563 |
| В. П. Шведов и С. П. Росянов. О действии $\gamma$ -излучения $\text{CO}^{60}$ на эфиры фосфорной кислоты . . . . .  | 569 |
| Н. М. Селиванова и В. А. Шнейдер. Физико-химические свойства селенатов. X . . . . .   | 574 |
| Н. Г. Човнык и В. В. Ващенко. Полярография расплавов. III . . . . .   | 580 |
| Н. Д. Томашов, Ю. Н. Михайловский и В. В. Леонов. Механизм электрохимической коррозии металлов под изоляционными покрытиями. II . . . . .                               | 588 |
| В. В. Кузнецов и Б. Н. Варской. Рентгенографическое исследование структурных изменений стали при электролитическом насыщении водородом . . . . .                        | 595 |
| Л. Макаров и Д. Ю. Ступин. Коэффициенты активности KJ и RbJ в их концентрированных водных растворах при 25° C . . . . .   | 606 |
| А. Л. Ротинян. О зависимости между суммарной и парциальными поляризационными кривыми при катодном образовании сплава . . . . .  | 610 |
| Д. А. Князев. Расчет коэффициентов разделения изотопов при ионном обмене . . . . .  | 612 |
| Б. А. Невзоров. Об электропереносе кислорода в жидком натрии . . . . .  | 620 |
| Ю. В. Филиппов и В. П. Вендилло. Электросинтез озона. II . . . . .  | 624 |
| С. М. Ходеева. Фазовые равновесия и объемные соотношения в системе ацетилен — аммиак при низких температурах . . . . .  | 629 |
| А. Я. Дейч. Логарифм вязкости и обратная кинематическая вязкость в системах бензол — толуол и <i>n</i> -бутиловый спирт — третичный бутиловый спирт . . . . .           | 635 |
| Т. Н. Рекашева. Исследование молекулы нитробензола на основе модели свободных электронов . . . . .  | 638 |
| В. Н. Вигдорович и А. Е. Вольян. Связь между коэффициентами распределения, выраженными через концентрации различных компонентов . . . . .                               | 643 |
| А. Т. Ваграмян, Д. Н. Усачев и Н. Л. Климасенко. Влияние состава пленки на сплавообразование при электроосаждении хрома с другими элементами . . . . .                  | 647 |
| О. В. Крылов и Е. А. Фокина. Каталитические свойства новых полупроводников со структурной цинковой обманки . . . . .  | 651 |
| Н. В. Коровин и М. Н. Ронжин. Электроосаждение рения из сульфатно-аммиачных растворов . . . . .   | 660 |

#### Методы и техника физико-химического исследования

|  |     |
|--|-----|
| И. Я. Раудсепп. Прибор для регистрации дифференциальным методом изменений в электропроводности при политермическом анализе . . . . . | 665 |
| Д. С. Циклис. Мембранный бессальниковый вентиль . . . . .  | 669 |
| Г. А. Крестов и В. И. Крошкин. Прибор для синхронного пуска секундомера и тока цепи . . . . .  | 670 |



|  |     |
|--|-----|
| В. П. Кондратьев и С. В. Горбачев. Методика и аппаратура для измерения электропроводности и потенциалов поляризации в процессе электролиза в водных растворах при высоких температурах . . . | 671 |
| К. Н. Коровкин, Н. А. Окс, Э. А. Былина и В. Б. Евдокимов. Магнитные крутильные весы . . . . .   | 677 |

### Дискуссия

|   |     |
|---|-----|
| В. Тшебятовский и Г. Кубицкая. К вопросу о существовании сверхпарамагнетизма в разбавленных слоях металлов . . . . .                | 682 |
| Н. И. Кобозев и В. Б. Евдокимов. Несколько замечаний по поводу статьи В. Тшебятовского и Г. Кубицкой . . . . .                      | 684 |
| Ю. К. Делимарский и А. В. Городыский. К вопросу об анализе полярографических волн . . . . .   | 687 |
| Л. И. Некрасов, И. И. Скороходов и Н. И. Кобозев. О природе перекисно-радикальных конденсатов (ответ П. Жигеру и Д. Чину) . . . . . | 691 |

### Письма в редакцию

|  |     |
|--|-----|
| Ю. В. Найдич, В. Н. Еременко, В. В. Фесенко, М. И. Василиу и Л. Ф. Кириченко. Температурная зависимость поверхностного натяжения жидкой меди . . . . . | 694 |
| Б. Б. Кудрявцев. О взаимодействии молекул жидкости . . . . .   | 696 |
| С. В. Горбачев и А. И. Дунин. Влияние скорости потока на процесс электролиза . . . . .   | 697 |

### Хроника

|  |     |
|--|-----|
| А. Гроскауфманис, В. Кадек, А. Локенбад, Л. К. Лепинь (К 70-летию со дня рождения) . . . . . | 699 |
|--|-----|

### ВЫПУСК 4

|   |     |
|---|-----|
| В. В. Фесенко. Об измерении поверхностного натяжения жидкостей методом максимального давления в газовом пузырьке . . . . .  | 707 |
| А. М. Сухотин, Д. Н. Сабурова и Г. В. Смирнова. Об ассоциации ионов в растворах. V . . . . .  | 711 |
| О. К. Давтян и Е. Н. Овчинникова. Исследование механизма окисления, гидрирования и электрохимического горения на твердых катализаторах. I . . . . .   | 713 |
| Л. М. Ковба, Г. П. Полупина, Е. А. Ипполитова, Ю. П. Симанов и Викт. И. Спицын. Изучение кристаллического строения уранатов. II . . . . .   | 719 |
| В. Вавжичек. Получение платиновой черни в ультразвуковом поле . . . . .   | 723 |
| М. Т. Дмитриев и Л. В. Сараджев. Разложение окислов азота под действием $\gamma$ -излучения . . . . .   | 727 |
| Н. Д. Томашов, Ю. Н. Михайловский и В. В. Леонов. Механизм электрохимической коррозии металлов под изоляционными покрытиями. III . . . . .  | 736 |
| Л. Л. Макаров и Д. Ю. Ступин. Об изменении изобарного потенциала при образовании твердых растворов $KJ - RbJ$ при $25^\circ C$ . . . . .  | 743 |
| Н. И. Подобаев, С. А. Балезин и В. В. Романов. Влияние некоторых ингибиторов на коррозионное растрескивание стали 1X18N9 в 42%-ном растворе $MgCl_2$ . . . . .  | 748 |
| Ю. Н. Чиргадзе, Л. А. Грибов, Н. С. Андреева и Н. Е. Шуквер. Применение метода инфракрасной спектроскопии к изучению некоторых кристаллических дипептидов, содержащих <i>l</i> -пролин и глицин . . . . . | 754 |
| С. С. Васильев. Вычисление концентраций возбужденных молекул в зоне стационарных электрических разрядов . . . . .   | 761 |
| М. С. Ерофеева, Н. Л. Лукиных и С. М. Ария. Теплосодержание некоторых окислов титана при высоких температурах . . . . .   | 772 |
| В. А. Колобихин и И. Я. Тюреев. Скорость реакций превращения дивинила на катализаторе для дегидрирования <i>n</i> -бутилена . . . . .   | 776 |
| М. Х. Карапетьянц и Чэн Гуанг-юе. Комбинированный метод расчета температурной зависимости давления пара. VI . . . . .   | 782 |
| И. М. Боховкин. Коррозия сплавов кадмия с сурьмой в серной кислоте . . . . .  | 789 |
| А. В. Шашкина и И. И. Кулакова. Изучение процессов восстановления и электровосстановления органических веществ на Pd-электроде. I . . . . .   | 793 |
| В. Г. Фомичев и В. П. Машовец. Исследование системы с бипо-   |     |



|  |     |
|--|-----|
| лярными электродами в виде комплекса круговых цилиндров . . . . .  | 803 |
| З. А. Маркова и Т. И. Андрианова. К вопросу о структуре аллюмосиликатного катализатора . . . . .   | 809 |
| В. Л. Пикаева и Н. М. Эмануэль. Кинетика и механизм окисления дифенилатана в жидкой фазе . . . . .   | 812 |
| Г. Д. Ефремова и Р. О. Королева. Равновесие твердое тело — жидкость — газ в системе меламина — аммиак — двуокись углерода . . . . .  | 821 |
| П. М. Бугай, Е. И. Филиппова и А. С. Гольберкова. К вопросу о взаимосвязи между спектрами поглощения и рН дифениламина и его некоторых производных в этанольном растворе . . . . . | 825 |
| А. К. Верховская и Ф. М. Перельман. Перекисные соединения в системе $\text{CuSO}_4$ , $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ — $\text{H}_2\text{O}_2$ — $\text{H}_2\text{O}$ . . . . .          | 828 |
| Т. В. Антипина и Е. М. Чередник. Поверхностные химические соединения фтористого бора на окиси алюминия и их роль в катализе. II . . . . .  | 836 |
| И. В. Березин и А. М. Рагимова. Исследование процессов эфиробразования при жидкофазном окислении октадекана . . . . .  | 842 |
| Н. Н. Бахман. Скорость воспламенения пороха при наличии неплотно прилегающей оболочки . . . . .  | 848 |
| Н. А. Соколова, А. М. Маркевич и А. Б. Налбандян. Иницирующая стадия в реакции окисления ацетальдегида . . . . .   | 850 |
| В. Э. Вассерберг, А. А. Баландин и М. П. Максимова. Адсорбция низших алифатических спиртов на окисноалюминиевых катализаторах и ориентация адсорбированных молекул . . . . .       | 858 |
| П. И. Проценко и Н. П. Поповская. Электропроводность расплавов некоторых нитратов и их смесей . . . . .  | 867 |
| В. А. Дмитриев и Е. В. Ржевская. О периодических явлениях при анодном растворении меди в фосфорной кислоте . . . . .   | 871 |
| Ф. П. Заливалов, М. Н. Тюкина и Н. Д. Томашов. Влияние условий электролиза на формирование и рост анодных окисных пленок на алюминии . . . . .                                     | 879 |
| В. А. Коптюг и В. А. Плахов. Ультрафиолетовые спектры поглощения сульфонов нафталинового ряда . . . . .  | 887 |
| А. Г. Самарцев и Н. В. Андреева. Исследование процесса образования осадков «черного никеля» . . . . .  | 892 |
| Г. В. Самсонов и М. М. Антонова. О метастабильной гидридной фазе в системе ниобий — водород . . . . .  | 900 |
| И. И. Скороходов, Л. И. Некрасов, Н. И. Кобозев и Е. И. Макарова. К вопросу о высшей перекиси водорода и замороженных радикалах. III . . . . .                                     | 905 |
| И. В. Крылова и Н. И. Кобозев. Магнетохимия активных центров. VI . . . . .   | 911 |
| С. М. Кочергин, Н. Н. Терпиловский и Г. Я. Вяселева. Исследование анодного растворения меди в ультразвуковом поле . . . . .  | 917 |
| М. А. Проскурнин, В. Д. Орехов и А. И. Чернова. Превращение растворенных веществ при радиоллизе водных растворов . . . . .   | 920 |
| В. К. Семенченко и К. В. Архангельский. Диэлектрическая проницаемость и потери в критической области расслаивания двойных жидких систем . . . . .                                  | 927 |

### Методы и техника физико-химического исследования

|  |     |
|--|-----|
| В. И. Лыгин, Н. Н. Кавтарадзе и Е. Г. Борескова. Методка приготовления объектов для исследования хемосорбции газов на металлах методом инфракрасной спектроскопии . . . . .          | 932 |
| В. А. Резбен. Электронный процентметр для измерения и записи величин изменяющихся сопротивлений $z = r + jx$ или проводимостей $y = g + jb$ электролитов и полупроводников . . . . . | 934 |
| М. Смишек, С. Черны и И. Минаржова. Полуавтоматизация измерения на объемной адсорбционной установке . . . . .  | 939 |
| В. И. Шимулис и В. М. Грязнов. Усовершенствование метода изучения адсорбции на веществах с малыми удельными поверхностями . . . . .  | 942 |
| В. Т. Авгуль, С. Ю. Елович, Т. Д. Семеновская и К. В. Чматов. Хроматографическая колонка для работы при высоких температурах . . . . .   | 946 |

### Дискуссия

|   |     |
|---|-----|
| А. И. Зебрева. О потенциалах сложных амальгам . . . . .   | 948 |
| В. В. Болдырев. К вопросу о механизме влияния предварительного облучения на скорость термического распада твердых веществ . . . . . | 950 |

## Письма в редакцию

|   |     |
|---|-----|
| Р. Д. Шаповалова и В. Н. Болтунов. К вопросу о составе пара над $\text{SbCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$ . . . . .   | 953 |
| Д. С. Циклис и А. И. Куликова. О расчете константы равновесия реакции синтеза этилового спирта . . . . .  | 954 |
| Ф. А. Кузнецов и Т. Н. Резухина. Теплоемкость полуторной окиси церия $\text{Ce}_2\text{O}_3$ при высоких температурах . . . . .   | 956 |
| А. В. Воронель. Теплоемкость Хе вблизи критической точки и величина $\left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)$ . . . . .  | 958 |
| Е. П. Триалина, В. В. Зеленцов, И. А. Савич, Э. А. Былыга и В. Б. Евдокимов. Магнитная восприимчивость внутрикомплексных соединений двухвалентных меди, никеля и кобальта с основаниями Манниха . . . . . | 960 |

## Хроника

|  |     |
|--|-----|
| Памяти члена-корреспондента Академии наук СССР Георгия Владимировича Акимова . . . . . | 963 |
|--|-----|

## ВЫПУСК 5

|   |      |
|---|------|
| А. В. Панкратов и Л. А. Бобрышева. К вопросу о механизме реакции разложения жидкого озона . . . . .   | 969  |
| Ю. П. Маслов. Термодинамические свойства плавления и парообразования галогенидов некоторых элементов и их кристаллогидратов . . . . .   | 974  |
| М. И. Шапаронов. К теории растворов. XI . . . . .   | 977  |
| Н. И. Кобозев. Особенность кинетики превращения сложных структур . . . . .  | 984  |
| О. К. Давтян и Ю. А. Ткач. Исследование механизма окисления, гидрирования и электрохимического горения на твердых катализаторах. II . . . . .   | 992  |
| Е. Я. Сусанов. Условия термодинамической инвариантности процесса ректификации . . . . .   | 999  |
| И. Б. Флпс и М. К. Быняева. О зависимости окислительных потенциалов от рН в растворах перманганата, хлората, бихромата—хромата и перекиси водорода . . . . .  | 1003 |
| М. Т. Дмитриев и С. Я. Пшежецкий. Радиационное окисление азота. VI . . . . .  | 1010 |
| С. В. Горбачев и А. И. Дунип. Влияние вязкости водно-глицериновых растворов на электрохимическую кинетику ферри-ферроцианидов . . . . .   | 1019 |
| И. И. Скороходов, Л. И. Некрасов, Н. И. Кобозев и А. Д. Филинова. Изучение реакции образования гидразина при диссоциации аммиака в тлеющем электрическом разряде . . . . .  | 1026 |
| И. И. Кулакова и А. В. Шашкина. Изучение процессов восстановления и электровосстановления органических веществ на Pd-электроде. II . . . . .  | 1031 |
| Б. В. Романовский. Уравнения кинетики реакции, протекающей в потоке, для случая внешннедиффузионной области . . . . .   | 1040 |
| Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопан и А. Б. Налбандян. Кинетика и механизм окисления метана. IV . . . . .   | 1046 |
| С. В. Добровольский и В. Я. Полотнюк. О кинетике последовательных реакций в проточно-циркуляционной системе. II . . . . .   | 1054 |
| А. Г. Стромберг и А. И. Картушинская. Полярографическое определение состава непосредственно участвующих в электродном процессе и преобладающих в растворе комплексов, а также вычисление тока обмена и равновесного потенциала в неорганических окислительно-восстановительных системах . . . . . | 1058 |
| М. Б. Нейман и Г. И. Феклисов. Кинетический метод применения меченых атомов для исследования механизма сложных химических и биохимических процессов. X . . . . .  | 1064 |
| Н. Д. Томашов, Г. П. Чернова и Р. М. Альтовский. Исследование механизма электрохимической коррозии титана. III . . . . .  | 1068 |
| Г. А. Корсуновский и Ю. С. Лебедев. Влияние некоторых физико-химических факторов на фотохимическое образование перекиси водорода на окиси цинка . . . . .   | 1078 |
| В. Ф. Цепалов. Кинетика цепного превращения многокомпонентных систем. I . . . . .   | 1086 |
| Ю. К. Делимарский и А. В. Горыдский. Положение полярограмм, снятых на твердых электродах, в координатах ток — напряжение время . . . . .  | 1091 |
| В. А. Лавренко. Кинетика электролитического анодного окисления вольфрама . . . . .  | 1095 |

|  |      |
|--|------|
| Я. М. Коц и В. А. Заринский. Диффузия через ионообменные мембраны и их электрохимическая характеристика . . . . .                            | 1103 |
| Б. Э. Геллер. Свойства системы диметилформамид — вода. I . . . . .   | 1105 |
| О. Н. Трапезников и Е. П. Феофанова. О повороте бензольных колец в полистироле при низких температурах . . . . .                             | 1114 |
| Д. С. Циклис и А. Н. Кофман. Фазовые и объемные соотношения в системе этилен — этиловый спирт . . . . .                                      | 1020 |
| С. И. Дракин, Т. Н. Сергеева и В. Н. Русакова. Исследование электродиффузии в сплавах $K - Ti$ , $Na - Hg$ , $Na - Pb$ и $Na - Cd$ . . . . . | 1125 |
| А. Д. Бикташева. О полиморфизме переохлажденной монохлоруксусной кислоты . . . . .   | 1133 |

### Методы и техника физико-химического исследования

|   |      |
|---|------|
| У. В. Пальм, В. Э. Паст и В. А. Резбен. Установка для измерения спада катодного потенциала после прекращения поляризации . . . . .  | 1136 |
| О. А. Тимофеевичева. Двойной газовый прибор измерения поверхностного натяжения жидкостей . . . . .  | 1140 |
| Ф. И. Похил, В. М. Мальцев и Г. В. Лукашья. Установка для измерения температурного профиля факела пламени пороха . . . . .  | 1142 |
| В. И. Кравцов. Установка для записи кривых потенциал-время при мгновенных изменениях плотности поляризующего тока . . . . .   | 1144 |
| С. И. Гаджиев и К. А. Шарифов. Применение полупроводниковых термосопротивлений в калориметрии . . . . .   | 1147 |
| Г. А. Газиев, С. И. Озипанер, М. И. Яновский и В. С. Корняков. Влияние некоторых параметров на работу позиционного детектора на $Pm^{147}$ . . . . .                      | 1150 |
| Л. В. Радужкевич, Е. А. Леонтьев и В. А. Колганов. Полуавтоматическая установка для получения гистограмм распределения частиц по размерам в дисперсных системах . . . . . | 1153 |

### Дискуссия

|   |      |
|---|------|
| С. М. Скуратов и В. П. Колесов. К вопросу о стандартных энтальпиях образования галоидозамещенных метана . . . . . | 1156 |
|---|------|

### Письма в редакцию

|   |      |
|---|------|
| Д. А. Бочвар и А. Л. Чистяков. О «лишних» элементах симметрии решений в методах МОЛКАО и электронного газа . . . . .                  | 1162 |
| И. А. Жмырева и А. С. Кочемировский. Флуоресценция органических веществ в адсорбированном состоянии . . . . .                         | 1163 |
| С. Д. Казьмин. К вопросу об иницировании цепных вырожденно-разветвленных реакций с квадратичным обрывом цепей . . . . .               | 1166 |
| Е. П. Старостенко и Н. Ф. Старостенко. О новом методе электрохимического восстановления на ртутном катоде . . . . .                   | 1168 |
| П. А. Акишин и Ю. С. Ходеев. Определение теплоты сублимации четырехфтористого урана масс-спектрометрическим методом . . . . .         | 1169 |
| Н. Г. Рамбиди, И. А. Акишин и Е. З. Засорин. Электронографическое исследование строения молекулы тетрабромида урана в парах . . . . . | 1171 |

### Хроника

|  |      |
|--|------|
| Н. Е. Брежнева, Л. Я. Марголис, О. М. Тодес, Д. П. Добычин и К. В. Чмутов. Соломон Юльевич Елович (некролог) . . . . . | 1172 |
|--|------|

### ВЫПУСК 6

|   |      |
|---|------|
| М. И. Шахпаронов. К теории растворов. XII . . . . .   | 1177 |
| О. К. Давтян, В. А. Манакян, Э. Г. Мисюк и Ю. Н. Полищук. Исследование механизма процессов окисления, гидрирования и электрохимического горения на твердых катализаторах. III . . . . . | 1186 |
| Т. А. Поспелова и И. И. Кобозев. Каталитический синтез перекиси водорода из элементов на палладии. III . . . . .  | 1192 |
| И. И. Кулакова и А. В. Шашкина. Изучение процессов восстановления и электровосстановления органических веществ на $Pd$ -электроде. III . . . . .  | 1198 |
| Н. Н. Грацианский и И. Д. Вдовенко. Процесс образования пленки сульфата свинца на поверхности $In - Pb$ сплава во время коррозии в растворе серной кислоты . . . . .                    | 1208 |

|  |      |
|--|------|
| А. В. Борисов и И. Г. Гвердцители. Измерение разностей давлений паров $B^{10}F_3$ и $B^{11}F_3$ . . . . .  | 1212 |
| Х. Л. Арван и Н. В. Иванова. Фотохимическое изменение красителей в амидных средах . . . . .  | 1215 |
| Я. М. Коц и В. А. Заринский. Потенциалы некоторых катионообменных мембран . . . . .  | 1219 |
| Т. М. Иванова и Б. Э. Геллер. Свойства системы диметилформамид—вода. II. . . . .   | 1224 |
| А. И. Красовский, Г. И. Червова. Деполяризация при электроосаждении циркония на жидких и твердых катодах . . . . .   | 1230 |
| С. В. Горбачев и В. Н. Кондратьев. Удельная электропроводность водных растворов хлористого калия при высоких температурах . . . . .  | 1235 |
| Г. К. Боресков и С. Г. Катальников. Графический метод определения коэффициента разделения изотопов при ступенчатом сжатии разделяемой смеси . . . . .                              | 1240 |
| С. С. Духин и Б. В. Дерягин. К кинетике прилипания минеральных частиц к пузырькам при флотации. IV . . . . .   | 1246 |
| Е. А. Матерова, В. Моисеев и А. А. Белюстип. Сравнительное исследование электродных и обменных свойств стеклянного электрода с применением радиоактивных индикаторов. II . . . . . | 1258 |
| И. Л. Розенфельд, И. К. Маршаков. О механизме линейно-избирательной коррозии . . . . .   | 1265 |
| Н. В. Николаева-Федорович и О. А. Петрий. О механизме электрохимического восстановления галоидных комплексов платины на ртутном капельном электроде . . . . .                      | 1270 |
| Б. Б. Дамаскин и Н. В. Николаева-Федорович. Изучение адсорбции на ртути катионов тетраалкиламмониев . . . . .  | 1279 |
| А. А. Пресняков, Ю. А. Горбань и В. В. Червякова. О диаграмме состояния $Al-Zn$ . . . . .  | 1289 |
| А. С. Железняк. Аналитический метод расчета состава бинарных азеотропных смесей при изменении давления и температуры . . . . .   | 1292 |
| Т. И. Попова и Б. Н. Кабанов. Анодное поведение железа в растворе щелочи в присутствии анионов . . . . .   | 1295 |
| В. Н. Еременко и В. И. Ниженко. Влияние присадок титана на поверхностное натяжение никеля и кобальта и на их межфазное натяжение с окисью алюминия . . . . .                       | 1301 |
| И. Л. Розенфельд и Т. И. Павлуккая. Распределение плотности тока по поверхности локальных элементов, покрытых тонкими слоями электролитов . . . . .                                | 1307 |
| Г. М. Панченков, А. В. Макаров и Г. В. Романов. Разделение изотопов бора методом химического обмена. III . . . . .   | 1315 |
| Е. М. Рыжков и А. М. Сухотин. Об ассоциации ионов в растворах. VIII . . . . .  | 1321 |
| Ж. В. Стрельникова, Э. А. Тросман и В. П. Лебедев. Каталитическая активность платины, нанесенной на окись кадмия . . . . .   | 1327 |
| А. Д. Степухович, Р. В. Косырева и В. И. Петросян. Кинетика и механизм распада углеводородов. Механизм термического крекинга бутанов . . . . .                                     | 1331 |
| Д. А. Бочвар, И. В. Станкевич и А. Л. Чистяков. Схемы уровней реально-альтернантных систем . . . . .   | 1337 |
| В. И. Лукьянычева и Р. Х. Бурштейн. Измерение импеданса железного электрода в растворах щелочи . . . . .   | 1343 |
| В. В. Андреева и Н. А. Шишаков. О строении поверхностных слоев германия и кремния по оптическим и электронографическим данным . . . . .  | 1351 |

#### Методы и техника физико-химического исследования

|  |      |
|--|------|
| В. В. Герасимов, А. И. Громова, А. А. Сабинин и Э. Т. Шаповалов. Автоклав для электрохимических исследований при температуре 300° и давлении до 100 кг/см <sup>2</sup> . . . . . | 1359 |
| В. Б. Евдокимов. О возможности использования метода Фарадея в качестве абсолютного. I . . . . .  | 1362 |
| Т. Н. Резухина, В. И. Лаврентьев, В. А. Левицкий и Ф. А. Кузнецов. Определение термодинамических функций кислород-содержащих солей методом э. д. с. . . . .                      | 1367 |
| А. И. Скорик и В. В. Болдырев. Установка для изучения кинетики термического разложения твердых веществ в момент облучения . . . . .  | 1370 |

#### Дискуссия

|  |      |
|--|------|
| Л. Л. Одынец. К вопросу о выпрямлении на границе ионитных мембран. . . . .   | 1372 |
| А. Ф. Беляев. О релаксационном механизме распространения горения в гетерогенных экзотермических системах . . . . . | 1374 |



## Письма в редакцию

- В. Ю. Урбах. К задаче о максимальном выходе конечных продуктов гомогенной газовой реакции . . . . . 1379
- М. М. Тагиева и В. Ф. Киселев. Исследование воздействия  $\gamma$ -излучения на свойства поверхности кремнезема . . . . . 1381
- В. А. Боргман, В. М. Петров и В. Г. Чистосердов. Температурные зависимости фотохимического процесса в светочувствительных стеклах . . . . . 1383
- В. И. Калмановский, А. В. Киселев, В. П. Лебедев, И. М. Савинов, Н. Я. Смирнов, М. М. Фикс и К. Д. Щербакова. Газовая хроматография на стеклянных капиллярных колонках с химически модифицированной поверхностью . . . . . 1386
- В. В. Пономарев.  $\Delta H$  реакции образования пептидной связи . . . . . 1389

## ВЫПУСК 7

- В. А. Киреев. Термодинамика однотипных химических реакций и однотипных соединений . . . . . 1393
- В. Н. Кузнецова, А. П. Попков, Л. А. Уваров, А. Т. Ваграмян. О поляризации при электроосаждении металлов железной группы. I . . . . . 1406
- А. Т. Ваграмян, В. Н. Кузнецова, А. П. Попков, В. А. Савостин и Л. А. Уваров. О поляризации при электроосаждении металлов железной группы. II . . . . . 1411
- Л. Д. Воляк и Л. П. Андреева. Исследование поверхностного натяжения *n*-гептана и *n*-октана . . . . . 1416
- А. М. Маркевич и Ю. И. Печерская. Перекись водорода в реакции окисления формальдегида . . . . . 1418
- П. М. Стадник и В. П. Фенчик. Влияние температуры закалки на выход формальдегида при окислении метанола на серебряном катализаторе . . . . . 1425
- Н. М. Кузнецов. Уравнение состояния продуктов детонации гекогена . . . . . 1430
- Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопан, А. Б. Налбандян и В. Т. Ильин. Кинетика и механизм окисления метана. V . . . . . 1435
- В. Ф. Цепалов. Кинетика цепного превращения многокомпонентных систем. II . . . . . 1443
- С. С. Духин и Б. В. Дерягин. К кинетике прилипания минеральных частиц к пузырькам при флотации. V . . . . . 1453
- Л. В. Кармилова, Н. С. Ениколопан и А. Б. Налбандян. Кинетика и механизм окисления метана. VI . . . . . 1458
- В. А. Шарпаты и Ю. Н. Молин. Спектры электронного парамагнитного резонанса и кинетика накопления продуктов, образующихся при радиолизе замороженных водных растворов нитрата натрия . . . . . 1465
- И. Л. Розенфельд, М. Н. Полтева и В. П. Персианцев. Исследование физико-химических свойств летучего ингибитора коррозии дициклогексиламиннитрита . . . . . 1474
- А. Я. Кузнецов. Влияние борного ангидрида на электропроводность стекол . . . . . 1478
- В. А. Медведев. Энергии диссоциации и теплоты сублимации окислов щелочноземельных металлов . . . . . 1481
- С. В. Усиков. Метод определения проводимости и диэлектрической проницаемости жидкостей бесконтактным способом . . . . . 1489
- Б. П. Никонов и Н. Г. Отмахова. Испарение халькогенидов щелочноземельных металлов . . . . . 1494
- Р. М. Красовицкая, П. Б. Кантор, Л. С. Кан, В. В. Кандыба, Л. М. Куцына и Е. Н. Фомичев. Определение энтальпии и теплоемкости окиси бора в интервале 1000–2000° K . . . . . 1499
- А. Н. Мальцев, Е. Н. Еремин, В. С. Мартемьянов. О стационарных концентрациях окиси азота в разряде. III . . . . . 1502
- Н. Т. Кудрявцев, Р. Ю. Бек и М. Р. Тарасевич. Влияние периодического изменения направления тока на концентрационную поляризацию . . . . . 1507
- А. И. Минаев и Г. Л. Петрова. Исследование кинетики каталитического разложения  $H_2O_2$  солями хрома и кальция . . . . . 1512
- Г. А. Мартынов. О влиянии однофазного давления на параметры равновесия фаз . . . . . 1518
- А. П. Осинов. О колебательной релаксации двухатомных молекул . . . . . 1524
- А. Н. Орлов и С. Н. Фишман. К теории растворения неоднородной поверхности твердого тела . . . . . 1529
- В. И. Миненко, С. М. Петров и Н. С. Иванова. О поведении платинового электрода в расплавах силикатов . . . . . 1534
- Л. П. Холпанов. К теории электролиза на вращающемся дисковом электроде . . . . . 1538



|  |      |
|--|------|
| Н. Я. Бунэ и Я. М. Колотыркин. Электрохимическое поведение никеля в серной кислоте в присутствии различных окислителей . . . . .   | 1543 |
| П. Г. Маслов. К методам изучения реакционной способности радикалов . . . . .   | 1551 |
| Б. И. Броунштейн. Определение оптимального числа членов в асимптотическом выражении для статистической суммы по вращательным уровням энергии для двухатомных молекул . . . . .                     | 1558 |
| Л. П. Холпанов. К теории электролиза на вращающемся дисковом электроде в условиях сочетания концентрационной и химической поляризации . . . . .  | 1567 |
| З. А. Иофа, Л. В. Комлев и В. С. Багодкий. Перенапряжение водорода на цинковом электроде в щелочных растворах. Влияние концентраций раствора едкого кали . . . . .                                 | 1571 |
| А. А. Вечер, В. А. Гейдериш и Я. И. Герасимов. Исследование термодинамических свойств двойных металлических систем методом электродвижущих сил. VII . . . . .                                      | 1578 |
| Ю. Г. Папулов и В. М. Татевский. О потенциальных барьерах внутреннего вращения алканов . . . . .   | 1586 |
| Н. А. Шишаков и Н. К. Андрущенко. Об изоморфизме перекисей и карбониллов платины . . . . .   | 1593 |
| Б. И. Сухоруков, А. И. Финкельштейн, Е. Н. Зильберман, А. Е. Куликова и В. И. Ганина. Спектроскопическое исследование молекулярного строения солянокислых солей амидов карбоновых кислот . . . . . | 1600 |
| Т. И. Почекаева. Каталитическое и электролитическое гидрирование органических соединений на платине. II . . . . .  | 1606 |
| Я. П. Гохштейн и Гао Цай-шэн. Осциллографическая полярография. Кинетика катодной и анодной поляризации для хлорнокислого раствора $UO_2^{2+}$ . . . . .  | 1611 |
| Г. А. Богданов и Н. А. Коротченко. Каталитическое разложение $H_2O_2$ под влиянием $Ni(OH)_2$ . . . . .  | 1616 |
| А. П. Глазкова и И. А. Терешкин. О зависимости скорости горения взрывчатых веществ от давления . . . . .   | 1622 |

#### Методы и техника физико-химического исследования

|   |      |
|---|------|
| В. В. Пономарев и Т. А. Алексеева. Массивный микрокалориметр для определения теплот горения . . . . .           | 1629 |
| Н. Я. Турова. Прибор для определения электропроводности неводных растворов . . . . .                            | 1634 |
| Л. И. Фень-и и В. Б. Евдокимов. О возможности использования метода Фарадея в качестве абсолютного. II . . . . . | 1636 |

#### Письма в редакцию

|  |      |
|--|------|
| В. В. Сычев. Обобщения уравнения Планка — Гиббса на калорические поверхностные состояния . . . . .                                       | 1638 |
| В. А. Кузнецов и Л. С. Загайнова. О потенциале нулевого заряда индия . . . . .   | 1640 |
| А. И. Ошеп и В. С. Багодкий. О механизме катодного восстановления фазовых слоев окиси цинка на цинковом электроде . . . . .              | 1641 |
| Г. М. Панченков и Л. И. Печалин. Определение однократных коэффициентов разделения изотопов серы. Комплексные соединения $SO_2$ . . . . . | 1643 |
| С. И. Ветчинкин и Н. Д. Соколов. Расчет системы $HeH_2^+$ при помощи метода валентных структур . . . . .                                 | 1645 |
| В. К. Коровкин, И. А. Семиохин, Г. М. Панченков и Жуй Ши-чжуан. Разделение изотопов кислорода в процессе электролиза озона . . . . .     | 1648 |

#### Хроника

|   |      |
|---|------|
| А. Н. Теренин. К 60-летию со дня рождения А. Г. Самарцева . . . . . | 1651 |
|---|------|

#### ВЫПУСК 8

|   |      |
|---|------|
| А. А. Родина. Поглощение дейтерия алюминиевыми катодами в газовом разряде . . . . .   | 1657 |
| А. А. Родина. Проникновение ионов дейтерия в цирконий в условиях газового разряда . . . . .   | 1661 |
| А. Е. Агрономов и Ю. С. Мардашев. Структура и активность никелевых катализаторов на носителях. I . . . . .                            | 1666 |
| Л. В. Гурвич и В. А. Квливидзе. Термодинамические функции одноатомных и двухатомных газов в широком интервале температур. I . . . . . | 1672 |

|   |      |
|---|------|
| Т. К. Ребане. О влиянии степени компланарности молекулы на признаки сопряжения $\pi$ -электронов . . . . .  | 1681 |
| В. Ф. Цепалов. Кинетика цепного превращения многокомпонентных систем. III . . . . .   | 1691 |
| А. Г. Морачевский и В. Н. Колбина. Смещение состава азеотропов при изменении температуры и давления в бинарных системах толуол — предельные спирты . . . . .  | 1694 |
| Я. П. Гохштейн и Гао Цай-шэп. Кинетика катодной и анодной поляризации для солянокислых растворов $UO_2^{2+}$ . . . . .  | 1699 |
| А. Е. Луцкий, В. Т. Алексеева и Б. П. Кондратенко. Дипольные моменты дизамещенных бензола с электроно-акцепторными функциональными группами . . . . .   | 1706 |
| А. И. Красильников и Л. Г. Антонова. Адсорбционные явления в условиях реакции синтеза аммиака . . . . .   | 1710 |
| Г. А. Богданов, Г. Л. Петрова и А. И. Мипаев. Пероксохроматы кальция и механизм каталитического разложения $H_2O_2$ хроматами . . . . .   | 1716 |
| Л. Г. Ганиченко, В. Ф. Киселев, К. Г. Красильников и В. В. Мурзина. Влияние природы поверхности спликагеля и кварца на их адсорбционные свойства. IV . . . . .  | 1718 |
| М. Х. Карапетянц. О приближенном расчете немонотонно изменяющихся свойств в рядах сходных веществ . . . . .   | 1727 |
| П. М. Бугай и А. С. Гольберкова и Л. М. Баженова. Влияние растворителей на спектры поглощения некоторых амино- и хинопроизводных дифениламина . . . . .   | 1731 |
| Н. П. Гнусин. Вторичное распределение тока в щелочной ячейке . . . . .  | 1738 |
| Н. Д. Литвинов. Об аддитивности предельного молярного объема . . . . .  | 1745 |
| В. В. Фесенко, В. Н. Еременко и М. И. Василиу. Исследование поверхностного натяжения жидких металлических растворов. II . . . . .   | 1750 |
| В. Н. Вигдорович, К. М. Розин и А. Н. Крестовников. Исследование темпа (интенсивности) фазовых превращений . . . . .  | 1752 |
| В. Н. Кострюков. Термодинамические исследования при низких температурах. XI . . . . .   | 1759 |
| В. П. Шишочкин и А. Э. Никеров. О применении параметров эмпирических формул, связывающих твердость с температурой, продолжительностью действия нагрузки и давлением, для определения границ растворимости в твердом состоянии . . . . . | 1763 |
| А. А. Сутягина и Б. М. Горбунова. Исследование процесса электрокристаллизации некоторых металлов в присутствии добавок поверхностно-активных веществ, содержащих серу. I . . . . .  | 1769 |
| Х. С. Багдасарьян. Энергия образования свободного бензоатного радикала . . . . .  | 1774 |
| Е. А. Каймаков и В. Б. Фикс. Измерение чисел переноса ионов $H^+$ в растворах соляной кислоты методом совместного наблюдения движения ионов и раствора . . . . .  | 1777 |
| А. Ф. Фролов, М. А. Погинова, М. М. Киселева. Давление насыщенного пара и равновесие жидкость — пар в системе 2-метил-5-винилпиридин и 2-метил-5-этилпиридин . . . . .  | 1784 |
| Н. Н. Дрозин. Применение принципа Бергто для расчета стандартных энтропий твердых неорганических соединений . . . . .   | 1789 |
| С. М. Когарко и В. Я. Басевич. О модели зоны горения турбулентного пламени . . . . .  | 1794 |
| Э. Н. Родигина, К. З. Гомельский и В. Ф. Лугинина. Теплосодержание и теплоемкость желтой окиси свинца при высоких температурах . . . . .  | 1799 |
| В. С. Гречишкин. Исследование градиента электрического поля в кристаллах методом ядерного квадрупольного резонанса . . . . .  | 1803 |
| А. И. Гольбиндер и В. В. Горячев. О пульсирующем горении жидких взрывчатых веществ, загущенных растворением полимеров . . . . .   | 1808 |
| Е. С. Пцкевич. Термодинамические исследования при низких температурах. XII . . . . .  | 1813 |
| Е. Д. Киселева, К. В. Чмутов и В. И. Крупова. Изучение действия ионизирующего излучения потока ускоренных электронов на катионообменную смолу КУ-2. I . . . . .   | 1816 |
| Е. Д. Киселева, К. В. Чмутов и В. И. Крупова. Действие ионизирующего излучения потока ускоренных электронов на катионообменную смолу КУ-2. II . . . . .   | 1822 |
| Э. Н. Родигина и К. З. Гомельский. Теплосодержание окислов бериллия и лития при высоких температурах . . . . .  | 1828 |
| И. Л. Розенфельд и В. П. Максимчук. Пассивность нержавеющей сплавов в растворах хлоридов . . . . .  | 1832 |
| М. С. Стаханова и В. А. Васильев. Активность воды в трехкомпонентных растворах хлоридов щелочных металлов . . . . .   | 1839 |

|  |      |
|--|------|
| А. В. Шашкина и И. И. Кулакова. О методе определения величины адсорбции органического компонента в жидкой фазе . . . . . | 1846 |
| Л. А. Резницкий. Приближенный метод расчета теплоты образования неорганических соединений . . . . .                      | 1853 |

#### Методы и техника физико-химического исследования

|  |      |
|--|------|
| П. Н. Николаев и Г. П. Тимофеев. Приспособление для одновременного включения секундомера и электрического тока . . . . .                   | 1860 |
| Б. Б. Дамаскин и О. А. Петрий. О возможности использования осциллографического полярографа для определения точек нулевого заряда . . . . . | 1862 |
| В. П. Григали и В. А. Прохоров. Стабилизированный выпрямитель для питания измерительных схем . . . . .                                     | 1865 |
| С. Б. Боровков и С. Б. Авербух. Потенциостат для электрохимических исследований . . . . .  | 1867 |
| Л. В. Радужкевич. Новый метод определения эффективности осаждения аэрозолей из потока на неподвижном цилиндре . . . . .                    | 1870 |

#### Дискуссия

|  |      |
|--|------|
| В. А. Тулупов. Гомогенное каталитическое гидрирование олефиновых соединений (по поводу исследования [1]) . . . . . | 1874 |
|--|------|

#### Письма в редакцию

|  |      |
|--|------|
| Д. К. Белащенко. Об электропереносе в разбавленных металлических растворах . . . . .   | 1875 |
| И. З. Фишер, А. М. Зайцева и В. К. Прохоренко. К статистической термодинамике системы точечных электрических зарядов . . . . .   | 1877 |
| Я. И. Турьяни и И. А. Гершкович. Влияние концентрации и природы щелочи на кислородное перенапряжение на кобальтовом аноде . . . . .  | 1879 |
| И. А. Семиохин, В. К. Коровкин, Г. М. Панченков и Жуй Шил-чжуань. Разделение изотопов кислорода обменом $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ в электрическом разряде . . . . . | 1881 |
| О статье А. Д. Бикташевой . . . . .  | 1884 |
| Ю. А. Зарифьянц, В. Ф. Киселев и Г. Г. Федоров. Химическая адсорбция кислорода на поверхности свежего раскола графита . . . . .  | 1885 |
| В. Г. Фирсов и Б. В. Эршлер. Радиоллиз водных растворов сульфата урана (IV) и железа (II) при повышенных температурах . . . . .  | 1887 |
| В. С. Васильева, А. В. Киселев, Ю. С. Никитин, Р. С. Петрова и К. Д. Щербакова. Графитированная сажа как адсорбент в газовой хроматографии . . . . .                       | 1889 |

#### Рецензии

|  |      |
|--|------|
| И. Г. Филатов. Краткий справочник физико-химических величин . . . . .  | 1892 |
| Б. В. Дерягин и В. П. Смилга. Рецензия на книгу С. С. Воюцкого «Аутогезия и адгезия высокополимеров» . . . . . | 1894 |

#### Хроника

|   |      |
|---|------|
| С. М. Скуратов и В. П. Колесов. Первая всесоюзная конференция по калориметрии . . . . . | 1896 |
|---|------|

#### ВЫПУСК 9

|  |      |
|--|------|
| Навстречу XXII съезду КПСС . . . . .   | 1905 |
| Е. Н. Овчинникова и О. К. Давтян. Исследование механизма окисления, гидрирования и электрохимического горения на твердых катализаторах. IV . . . . . | 1907 |
| В. И. Анисимов. Показатель преломления двойной жидкой системы . . . . .  | 1911 |
| С. И. Кричмар. Исследования подавления травления при электрохимической полировке металлов . . . . .  | 1918 |
| Д. К. Белащенко и А. А. Жуховицкий. К теории электропереноса . . . . .   | 1921 |
| Л. В. Гурвич и В. С. Юнгман. Термодинамические функции одноатомных и двухатомных газов в широком интервале температур. II . . . . .                  | 1927 |
| А. Я. Кузнецов. Поверхностная электропроводность свинцовых стекол . . . . .  | 1935 |
| А. Е. Луцкий и В. Н. Конельская. Внутримолекулярная водородная связь и дипольные моменты нитродифениламинов и их некоторых производных . . . . .     | 1938 |

|   |      |
|---|------|
| О. А. Давтян. О вычислении абсолютных скоростей реакций . . . . .   | 1944 |
| К. Е. Луцкий и Е. М. Обухова. Об изменении свойств тел в различных рядах химических соединений. I . . . . .   | 1951 |
| А. Е. Луцкий и Е. М. Обухова. Об изменении свойств тел в различных рядах химических соединений. II . . . . .  | 1960 |
| Е. Т. Денисов. Различные модели цепных вырожденно-разветвленных реакций с одним промежуточным продуктом . . . . .   | 1966 |
| Л. П. Холпанов. Теория электролиза на пластинчатом электроде при сочетании химической и концентрационной поляризации в условиях вынужденной конвекции . . . . .           | 1975 |
| К. К. Андреев и П. П. Попова. О горении пентаэритриттетранитрата . . . . .  | 1979 |
| А. В. Воронов. Некоторые термодинамические следствия дисперсиондологической теории фазового перехода газ — жидкость . . . . .   | 1985 |
| И. Н. Путилова и А. Р. Мягкова. Продукты коррозии свинца в углеводородных растворах карбоновых кислот. . . . .  | 1994 |
| О. А. Петрий и Н. В. Николаева-Федорович. Изучение механизма восстановления аниона $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ на капельном ртутном электроде . . . . .                 | 1999 |
| Ф. И. Вилесов. Фотоионизация паров органических соединений в вакуумной области спектра . . . . .  | 2010 |
| А. Г. Стромберг и Х. З. Брайнина. К теории спада тока при потенциале нулевого заряда . . . . .  | 2016 |
| И. И. Скороходов, Л. И. Некрасов и Н. И. Кобозев. К вопросу о высшей перекиси водорода и замороженных радикалах. V . . . . .  | 2025 |
| М. М. Егоров, В. Ф. Киселев и К. Г. Красильников. Влияние природы поверхности силикагеля и кварца на их адсорбционные свойства. V . . . . .                               | 2031 |
| И. В. Березин, Н. Ф. Казанская и К. Мартинек. Реакционная способность связей толуола при взаимодействии со свободными метильными радикалами . . . . .                     | 2039 |
| А. Е. Агрономов и Ю. С. Мардашев. Структура и активность никелевых катализаторов на носителях . . . . .   | 2047 |
| Ю. А. Толмачева и А. Т. Давыдов. Исследование обмена одновалентных ионов на анионите $\text{H}-\text{O}$ в динамических условиях при различных скоростях потока . . . . . | 2052 |
| Л. О. Апельбаум и М. И. Темкин. К вопросу о механизме каталитического гидрирования этилена . . . . .  | 2060 |
| Г. К. Борескови А. И. Горбунов. Влияние добавок хрома к сплавному никелевому катализатору на скорость изотопного обмена в молекулярном азоте . . . . .                    | 2071 |
| Ю. В. Филиппов и Н. И. Кобозев. Электросинтез озона. III . . . . .  | 2078 |
| А. Г. Мержанов, В. В. Барзыкин, В. Г. Абрамови Ф. И. Дубовицкий. Тепловой взрыв в жидкой фазе в условиях чисто конвективной теплопередачи . . . . .                       | 2083 |
| В. М. Татевский. Отношения между различными аспектами феноменологической теории связи свойств и строения молекулы . . . . .   | 2090 |
| Л. А. Ротт. Применение обобщенных функций в термодинамике бесконечно разбавленных растворов . . . . .   | 2095 |
| А. И. Ривкин. Парамагнитный резонанс в растворах комплексных солей меди и частота броуновского вращения комплексов . . . . .  | 2099 |

## Краткие сообщения

|  |      |
|--|------|
| Н. Я. Яисон. О связи между коэффициентами в формулах Этвеша и Трутона . . . . .  | 2108 |
| Г. М. Панченков, А. В. Макаров и Л. И. Печалин. Разделение изотопов бора методом химического обмена. IV . . . . .  | 2110 |
| Л. С. Палатник и В. Б. Куропятник. Исследование межфазного поверхностного натяжения в тройных жидких системах аналина — и-гептан — хлороформ и аналина — и-гептан — хлорбензол . . . . . | 2111 |
| Ю. Н. Гарбер и С. И. Зеленевская. О зависимости показателя преломления — состав для некоторых бинарных систем . . . . .  | 2114 |
| Е. М. Кузнецова, А. В. Макаров и Г. М. Панченков. Применение формулы многоступенчатого опыта к построению схемы идеального каскада . . . . .   | 2116 |
| Л. И. Иванова. Зависимость между теплоемкостью твердых веществ и температурой первого фазового перехода . . . . .  | 2120 |
| Е. З. Виятайкин и Я. Томаш. Давление пара чистого кобальта . . . . .   | 2121 |
| А. С. Соловкин. Гидратация и коэффициенты активности ионов . . . . .   | 2123 |
| М. Н. Данчевская, Г. П. Панасюк и И. И. Кобозев. Масс-спектрометрическое исследование механизма реакции дегидрогенизации метилового спирта в парах цинка . . . . .                       | 2125 |



|  |      |
|--|------|
| Л. А. Алексеев и А. А. Цветаев. К вычислению давления насыщенного пара . . . . .                                   | 2130 |
| Г. И. Цойман. Калорические свойства недиссоциированного аммиака. II . . . . .                                      | 2132 |
| И. А. Роговая и М. Г. Каганер. Сжимаемость аргона при низких температурах и давлениях до 200 атм . . . . .         | 2135 |
| А. А. Жуков. О диаграммах состояния эвтектических сплавов . . . . .  | 2137 |
| Д. Н. Усачев и Н. А. Павлова. О механизме электролитического получения сплавов хрома с другими металлами . . . . . | 2142 |
| Т. Н. Плиев. Дипольные моменты и конформационные равновесия $\alpha$ -галогенциклогексанонов . . . . .             | 2144 |
| А. В. Макаров и Г. М. Панченков. Разделение изотопов бора методом химического обмена. V . . . . .                  | 2147 |

#### Методы и техника физико-химического исследования

|  |      |
|--|------|
| Н. П. Гнусин и Д. В. Савчик. Зондовый способ измерения импеданса и угла сдвига фаз двойного слоя . . . . . | 2151 |
| А. В. Киселев и Г. Г. Муттик. Изотермический калориметр с постоянным теплообменом . . . . .                | 2153 |

#### Дискуссия

|  |      |
|--|------|
| Е. Я. Горенбейн. О постоянстве произведения предельной эквивалентной электропроводности на вязкость растворителя . . . . . | 2156 |
|--|------|

#### Письма в редакцию

|   |      |
|---|------|
| С. В. Горбачев и В. А. Беляева. Электроокисление — электровосстановление системы йод—йодид. . . . . | 2158 |
| А. Н. Фрумкин. Энергия гидратации ионов и «эффект выталкивания» . . . . .                           | 2163 |
| В. А. Мямлин. Оценка поверхностной проводимости контакта германий-электролит . . . . .              | 2166 |

#### Рецензии

|  |      |
|--|------|
| М. Шлугер. Рецензия на книгу А. Т. Ваграмяна и Ю. С. Петровой «Физико-механические свойства электролитических осадков» . . . . . | 2168 |
|--|------|

#### Хроника

|   |      |
|---|------|
| К. В. Чмутов. Украинская республиканская межвузовская конференция по адсорбции и методам хроматографического анализа в Одессе (24—29 мая 1961 г.) . . . . . | 2170 |
|---|------|

#### ВЫПУСК 10

|   |      |
|---|------|
| И. К. Прохорова и Г. А. Богданов. Исследование первольфраматов стронция. II . . . . .   | 2177 |
| В. С. Юнгман, Л. В. Гурвич, В. А. Квливидзе, Е. А. Прозоровский и Н. П. Ртищева. Термодинамические функции одноатомных и двухатомных газов в широком интервале температур. III . . . . .                      | 2182 |
| Г. С. Воздвиженский, Г. А. Горбачук и Г. П. Дежидерьев. Механизм электролитической полировки металлов и структура электрополированной поверхности по данным электронномикроскопических исследований . . . . . | 2190 |
| В. И. Позгачев. Метод изотопного обмена для определения давления насыщенного пара и коэффициентов диффузии. III . . . . .   | 2199 |
| Б. Э. Геллер. О некоторых физико-химических свойствах диметилформамида. . . . .   | 2210 |
| Н. П. Гнусин. Измерение импеданса медного электрода в кислом электролите . . . . .  | 2217 |
| Л. П. Холпанов. Теория электролиза на пластинчатом электроде при сочетании концентрационной и химической поляризации в условиях естественной конвекции. I . . . . .   | 2223 |
| Д. К. Белащенко и Б. С. Бокштейн. К теории электропереноса. II . . . . .  | 2228 |
| М. М. Егоров, В. Ф. Киселев и К. Г. Красильников. Влияние природы поверхности силикагеля и кварца на их адсорбционные свойства. VI . . . . .  | 2234 |
| А. Т. Вартамян. Обратимое выцветание твердых слоев трифенилметановых красителей в парах гидразина . . . . .   | 2241 |



|   |      |
|---|------|
| А. Смирнов. Влияние условий опыта на переход бинарной расслаивающейся смеси через критическую область . . . . .   | 2249 |
| И. Розенталь и В. И. Веселовский. Кинетика электрохимических реакций окисления и восстановления $H_2$ , $O_2$ и гремучего газа на платиновом электроде в растворах электролитов . . . . . | 2256 |
| А. Валлеви и В. М. Хабибуллин. Ядерный магнитный резонанс и структура водных растворов электролитов . . . . .   | 2265 |
| 1. Т. Борок. Окисление микроконцентраций окиси азота в двуокиси азота озоном в газовом потоке. II . . . . .   | 2275 |
| И. Шевченко и Е. Н. Алпатов. О структурном травлении в процессе электролитической полировки . . . . .   | 2280 |
| Л. Ярым-Агаев, В. Я. Рудин, В. А. Титова и Е. А. Котан. Ортобарические теплоты смещения паров пиридина и воды . . . . .   | 2285 |
| А. Жаркова и Я. И. Герасимов. Приближенный расчет термодинамических характеристик вольфрамов и молибдатов двухвалентных металлов . . . . .  | 2291 |
| А. Раков и В. И. Веселовский. Электрохимическое восстановление озона на различных металлах . . . . .  | 2297 |
| С. Багдасарьян и В. А. Боровкова. Относительная реакционная вязиловых мономеров по отношению к бензоатному радикалу . . . . .   | 2306 |
| В. Крылова, В. А. Огарев и Н. И. Кобозев. Влияние природы газа на фотокаталитический эффект у платиновых катализаторов . . . . .  | 2311 |
| И. П. Козина, С. М. Скуратов, С. М. Штегер, И. Е. Соснина и М. Б. Турова-Поляк. Теплоты горения некоторых бициклонов . . . . .  | 2316 |
| В. Кучер, С. Д. Казьмин и В. Д. Еналъев. Иницирование перекисью водорода эмульсионного окисления алкилароматических углеводородов . . . . .   | 2322 |
| И. Леонов. Роль переходного активированного состояния в химической кинетике . . . . .   | 2328 |
| Г. Морачевский и Чен Чжин-цин. Равновесие жидкость — пар в тройной системе бензол—циклогексан— <i>n</i> -пропиловый спирт и термодинамическая проверка данных . . . . .                   | 2335 |
| М. Когарко, В. В. Михеев и В. Я. Басевич. Влияние активных частиц продуктов горения на пределы зажигания в турбулентном потоке . . . . .  | 2341 |
| И. Иоффе, З. И. Ежкова и А. Г. Любарский. К вопросу о каталитической активности смешанных оксидных ванадиевых катализаторов парофазного окисления органических соединений . . . . .       | 2348 |
| К. Ермакова, В. М. Чередниченко и С. Я. Пшежецкий. Кинетика взаимодействия и воспламенение двуокиси азота с <i>n</i> -бутаном . . . . .   | 2352 |
| М. Шестаков. К теории динамики сорбции при фильтрации в зернистых материалах . . . . .  | 2358 |
| С. Спиро. О вычислении совместной растворимости солей . . . . .   | 2363 |
| В. Роде, В. Б. Казанский и Ю. И. Печерская. Изучение окислов хрома методом электронного парамагнитного резонанса . . . . .  | 2370 |
| Л. Нагаев. О хемосорбции атомов с участием электронов проводимости кристалла . . . . .  | 2376 |

### Краткие сообщения

|  |      |
|--|------|
| Н. Пицхелаури, И. А. Семиохин и Н. И. Кобозев. Взаимодействие водорода с кислородом в тихом электрическом разряде. II (учет ассоциации ионов) . . . . .          | 2383 |
| Е. А. Словохотова, В. А. Никашина и М. М. Сенявин. Исследование некоторых физико-химических свойства катионита КУ-2 методом инфракрасной спектроскопии . . . . . | 2387 |

### Письма в редакцию

|   |      |
|---|------|
| А. Кирьянов. К теории диффузии в растворах сильных электролитов (учет ассоциации ионов) . . . . . | 2389 |
| С. Поминков. О поглощении спирто-водного сольвата иона $Cu^{2+}$ . . . . .                        | 2392 |
| Н. Туницкий. О флуктуациях времени пребывания блуждающей частицы в определенной области . . . . . | 2394 |
| А. Пшеничнов. К вычислению поправки на туннельный эффект в химических реакциях . . . . .          | 2396 |
| К. Семенченко. О предпереходных явлениях при фазовых переходах . . . . .                          | 2398 |
| В. Горбачев и В. П. Кондратьев. Электролиз в водных растворах при высоких температурах . . . . .  | 2400 |

## Рецензии

- А. А. Бундель. Проблемы полупроводников, выпуск 4, под редакцией В. Шоттки. Фр. Фивег, Брауншвейг, 1958 г. . . . . 2402
- А. А. Бундель. Полупроводники и фосфоры, доклады на Международном коллоквиуме в Гермиш-Партенкирхене, 1956 г. . . . . 2403

## ВЫПУСК 11

- В. М. Татевский и С. С. Яровой. Расчет физико-химических свойств высших алканов . . . . . 2409
- С. С. Яровой и В. М. Татевский. Расчет физико-химических свойств высших алканов с произвольным числом атомов углерода в молекуле . . . . .
- О. А. Реутов, Ху Хун-вен и И. П. Белецкая. Изучение кинетики изотопного обмена этилового эфира  $\alpha$ -бром-меркурифенилуксусной кислоты с дифенилмеркуробромидом, меченным  $\text{Hg}^{203}$  . . . . . 2424
- Б. А. Смирнов. О характере перехода бинарной расслаивающейся смеси через критическую область. II . . . . . 2429
- К. К. Андреев и Г. Н. Беспалов. Термодинамический распад нитроэфиров. II . . . . . 2437
- В. К. Семенченко. Термодинамика критических и закритических явлений в растворах . . . . . 2448
- Л. Х. Фрейдлин, Н. В. Борунов и Р. Д. Крылов. О взаимодействии  $\text{NiO}$  с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в атмосфере паров воды и влияние последних на свойства никельглиноземного катализатора . . . . . 2458
- О. Л. Кабанов. Окисление двухвалентного железа и пассивация платинового электрода . . . . .
- Н. Н. Дрозин. Расчет высокотемпературных энергий кристаллических соединений окислов хрома . . . . .
- Т. В. Роде и В. Е. Роде. Изучение магнитных свойств ферромагнитных окислов хрома . . . . . 2475
- К. И. Розенталь и В. И. Веселовский. Кинетика электрохимических реакций окисления и восстановления  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  и гремучего газа на  $\text{Au}$ -электроде в растворе  $1\text{ N H}_2\text{SO}_4$  . . . . . 2481
- В. В. Лосев и А. И. Молодов. Измерение скорости обмена между ртутью и солями закиси ртути методом радиоактивных индикаторов . . . . . 2487
- Б. Д. Березин. Изучение фталоцианинов металлов в растворе. V . . . . . 2494
- М. И. Амирагова. Физико-химические особенности реакций окисления некоторых органических соединений персульфатом натрия . . . . . 2501
- А. В. Савич и М. И. Шальнонов. Действие персульфата натрия на пиримидиновые основания . . . . . 2509
- А. А. Сутягина и К. М. Горбунова. Исследование процесса электрокристаллизации некоторых металлов в присутствии поверхностноактивных добавок, содержащих серу. 2 . . . . . 2514
- А. И. Красильщиков. О механизме пассивности металлов . . . . . 2524
- А. Д. Степухович, Н. И. Лапшова и Т. Д. Ефимова. Влияние химического строения растворителя на кинетику и механизм реакций Меншуткина . . . . . 2532
- Ю. В. Плесков. Кинетика реакций восстановления на германиевом электроде . . . . . 2540
- С. А. Розенцвейг и З. В. Щербакова. Влияние серы на железный электрод в растворе щелочи . . . . . 2547
- Р. Д. Шаповалова, В. И. Белова, А. В. Залесский и Я. И. Герасимов. Некоторые физические свойства вольфрамов. III . . . . .
- Н. С. Фатеева и А. Н. Гришко. Окисление азота в дуговом разряде под давлением . . . . . 2553
- Н. С. Дроздов и В. П. Крылов. К определению констант диссоциации слабых кислот . . . . . 2557
- И. Л. Розенфельд и В. П. Максимчук. О пассивирующих свойствах анионов . . . . . 2561
- А. Д. Степухович и В. А. Улицкий. Стерические факторы реакций рекомбинации, диспропорционирования радикалов и образования их из молекул . . . . . 2569
- Ю. В. Плесков. Участие свободных и валентных электронов в реакциях восстановления на германиевом электроде . . . . . 2576
- О. К. Давтян. Исследование механизма окисления, гидрирования и электрохимического горения на твердых катализаторах. V . . . . . 2581
- А. И. Ландау. Построение двумерных политермических сечений диаграмм равновесия многокомпонентных эвтектических систем с помощью метода проекций. I . . . . . 2581
- Г. Л. Клянина и А. И. Шлыгин. Изучение механизма электровосстановления сернистого газа на отравленных электродах . . . . . 2591

## Краткие сообщения

|   |      |
|---|------|
| Е. С. Лебедева и С. М. Ходеева. Фазовые равновесия и объемные соотношения в системе ацетилен — аммиак под давлением . . . . .                               | 2602 |
| В. М. Желанкин, В. С. Куцев и Б. Ф. Ормонт. Исследование равновесия в реакции восстановления $\text{HfO}_2$ углеродом при высоких температурах. 2 . . . . . | 2608 |
| Э. Э. Утянская. Спектр протонного магнитного резонанса пентаэтанодифероцена . . . . .   | 2611 |
| Ш. Д. Заалишвили и Л. Э. Колыско. Второй виральный коэффициент паров и их смесей. II . . . . .  | 2613 |
| Р. В. Мерцли и Н. И. Никурашина. О свойствах поля расщепления тройных систем, включающих двойную преобладающую систему. I . . . . .                         | 2616 |
| Ю. Н. Шейнкер и Е. М. Переслени. О таутомерии некоторых производных гетероциклических соединений. XII . . . . .   | 2623 |
| Р. В. Мерцли, Н. И. Никурашина и Л. А. Камаевская. О свойствах поля расщепления тройных систем, включающих одну преобладающую систему. II . . . . .         | 2628 |
| И. А. Семиохин, Е. Н. Пидхелаурц, Н. И. Кобозев и В. Г. Синдюков. Взаимодействие водорода с кислородом в тихом электрическом разряде. III . . . . .         | 2633 |
| Г. А. Бегунов и С. В. Горбачев. Электрохимические процессы на переменном поляризуемом электроде. I . . . . .  | 2636 |
| Т. Н. Резухина, В. А. Левицкий и Н. М. Казимирова. Термодинамические свойства молибдата (VI) магния . . . . .   | 2639 |
| Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий и Н. В. Николаева-Федорович. О влиянии растворенного кислорода на осциллографические полярограммы . . . . .                    | 2643 |

## Методы и техника физико-химического исследования

|   |      |
|---|------|
| А. Т. Санжаровский и О. С. Попов. Исследование внутренних напряжений, возникающих при катодном наводороживании металлов . . . . . | 2646 |
|---|------|

## Дискуссия

|  |      |
|--|------|
| Я. Ф. Меженный. Ответ на письмо Е. Я. Горенбейна «О постоянстве произведения предельной эквивалентной электропроводности на вязкость растворителя . . . . .» . . . . . | 2649 |
|--|------|

## Письма в редакцию

|  |      |
|--|------|
| В. И. Шелюбский и Н. М. Вайсфельд. Электронномикроскопическое исследование процессов кристаллизации некоторых стекол . . . . . | 2652 |
| М. П. Мохнаткин. О форме фазовых линий в связи со скачками термодинамических величин . . . . .                                 | 2655 |
| И. В. Крылова, А. С. Пашков и Н. И. Кобозев. Исследование катализаторов методом экзoeлектронной эмиссии . . . . .              | 2657 |

## ВЫПУСК 12

|   |      |
|---|------|
| XXII съезд КПСС и задачи советской науки . . . . .  | I    |
| 250 лет со дня рождения М. В. Ломоносова . . . . .  | 2265 |
| В. В. Ястребов и О. И. Козуненко. Прохождение взрыва газобразного озона через капилляры . . . . .   | 2666 |
| К. И. Розенталь и В. И. Веселовский. Изучение механизма электрохимического выделения кислорода на серебряном электроде при помощи изотопа кислорода $\text{O}^{18}$ . . . . . | 2670 |
| К. К. Андреев и Б. И. Кайдымов. Термический распад нитрофиров. III . . . . .  | 2676 |
| Е. А. Укше и Н. Г. Букун. Фарадеевский импеданс свинца в расплавленных хлоридах . . . . .   | 2689 |
| Ю. Г. Папулов и В. М. Татевский. Об энергиях образования и потенциальных барьерах внутреннего вращения в X-замещенных алканах . . . . .                                       | 2695 |
| В. И. Мусихин, О. А. Есип и Б. М. Лепинских. О применении твердых электролитов при измерениях э. д. с. . . . .  | 2710 |
| Р. Д. Шаповалова, В. И. Белова, А. В. Залесский и Я. Г. Герасимов. Некоторые физические свойства вольфраматов. III . . . . .  | 2713 |
| Б. В. Белогуров. Термодинамическая теория поверхностного натяжения . . . . .  | 2717 |
| Ю. А. Ткач и О. К. Давтян. Исследование механизма окисления, гидрирования и электрохимического горения на твердых катализаторах . . . . .                                     | 2727 |

|   |      |
|---|------|
| Н. И. Кобозев. Проблема упорядоченности и неупорядоченности энергии в химической термодинамике. I . . . . . | 2736 |
| Н. И. Кобозев. Проблема упорядоченности и неупорядоченности в химической термодинамике. II . . . . .        | 2745 |

## Краткие сообщения

|  |      |
|--|------|
| А. И. Финкельштейн. Определение порядка химической связи по междоатомным расстояниям. II . . . . .   | 2751 |
| И. Ф. Гуринович и В. И. Пансевич-Коляда. Изучение характера водородной связи $\alpha$ , $\beta$ -спиртоокисей и некоторых ненасыщенных третичных спиртов . . . . .   | 2754 |
| Л. П. Холпанов. К теории электролиза в условиях сочетания химической и концентрационной поляризации (распределение потенциала в диффузионном слое) . . . . .         | 2759 |
| Н. И. Ляшкевич. Криоскопический анализ в малых навесках . . . . .  | 2762 |
| Г. А. Аксельруд. Преобразования процессов диффузионного извлечения твердой фазы . . . . .  | 2766 |
| Р. В. Мерцли, Н. И. Никурашина и В. А. Петров. О свойствах поля расслаивания тройных систем, включающих двойную преобладающую систему. III . . . . .                 | 2770 |
| В. С. Бондаренко. Образование капель на тонких нитях, покрытых цилиндрическим слоем жидкости . . . . .   | 2775 |
| В. Д. Юханова. О проверке формулы Эйнена с помощью вращающегося дискового электрода . . . . .  | 2778 |
| И. А. Семиохин, Н. И. Кобозев и Е. Н. Пицхелаури. Взаимодействие водорода с кислородом в тихом электрическом разряде. IV . . . . .                                   | 2780 |
| М. С. Тунин и М. И. Шапаронов. Исследование гипер акустических и ультразвуковых свойств растворов пиридин — бензол . . . . .   | 2783 |
| Л. Б. Дворкин. Точные уравнения диализа . . . . .  | 2785 |
| Б. Г. Лебедев и В. А. Левицкий. Равновесие ортосиликата никеля с окисью углерода при высоких температурах . . . . .  | 2788 |
| И. А. Семерикова и А. Ф. Алабышев. Плотность некоторых расплавов системы KF—HF . . . . .   | 2791 |
| Н. А. Катаева и А. Н. Харин. Влияние растворителя и сорта угля в кинетике адсорбции йода из потока растворов . . . . .   | 2794 |
| А. А. Цветаев, М. П. Глазунов, В. А. Киселев, Л. А. Алексеев и Р. К. Чужко. Определение энергий активации испарения с различных граней монокристалла цинка . . . . . | 2800 |

## Методы и техника физико-химического исследования

|  |      |
|--|------|
| Я. Д. Зельвенский, Я. Фейтек и В. А. Шалыгин. Дифференциальный метод простой перегонки для исследования равновесия жидкость — пар. . . . . | 2802 |
| А. К. Кузнецов. Применение электронных потенциометров для регистрации кривых обычного и комплексного термического анализа . . . . .        | 2807 |
| В. П. Скрипов и В. И. Кукушкин. Прибор для наблюдения предельного перегрева жидкости . . . . .   | 2811 |
| Н. Е. Шмидт. Некоторые вопросы, связанные с определением температуры превращения вещества в калориметре . . . . .                          | 2814 |

## Письма в редакцию

|  |      |
|--|------|
| С. И. Задумкин. Зависимость избыточной поверхности энергии капли от ее радиуса . . . . .   | 2818 |
| И. Я. Лубяницкий, Л. А. Григорьева и Я. И. Турьян. Электровосстановление 6,6-пирогидроксиламиногексановой кислоты на ртутном капельном электроде . . . . . | 2820 |
| Х. Л. Арван и Д. П. Глебовский. О фотохимических реакциях в пиридиновых растворах тиазиновых красителей . . . . .  | 2822 |

## Рецензии

|   |      |
|---|------|
| А. И. Голубев, А. В. Белобжеский и Ю. Н. Михайловский. Рецензия на книгу Н. Д. Томашова «Теория коррозии и защиты металлов» . . . . . | 2825 |
| А. А. Бундель. Проблемы полупроводников . . . . .   | 2826 |
| Содержание тома XXXV за 1961 г. . . . .   | 2828 |
| Авторский указатель к XXXV тому за 1961 . . . . .   | 2847 |
| Предметный указатель к XXXV тому за 1961 г. . . . .   | 2866 |



## АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ к XXXV тому за 1961 г.

- Абрамов В. Г., см. Мержанов А. Г.
- Агудель В. Т., Елович С. Ю., Семеновская Т. Д., Чмутов К. В. Хроматографическая колонка для работы при высоких температурах. (Методы и техника физико-химического исследования). 946.
- Авербух С. Б., см. Боровков В. С.
- Агрономов А. Е., Мардашев Ю. С. Структура и активность никелевых катализаторов на носителях. I. Изменение структуры носителя при нанесении никеля. 1666.
- Агеев А. В. Структура и активность никелевых катализаторов на носителях. 2047.
- Акимкин П. А., см. Рамбиди Н. Г.
- Аксентьев Ю. С. Определение теплоты сублимации четырехфтористого урана масс-спектрометрическим методом. (Письмо в редакцию). 1169.
- Аксельруд Г. А. Преобразование процессов диффузионного извлечения твердой фазы. I. Периодическое извлечение и противоток. (Краткое сообщение). № 12.
- Алашев Ф. Д., см. Майрановский С. Г.
- Алабышев А. Ф., см. Семерикова И. А.
- Алексеев Л. А., см. Цветаев А. А.
- Аксентьев А. А. К вычислению давления насыщенного пара. (Краткое сообщение). 2130.
- Алексеева В. Т., см. Луцкий А. Е.
- Алексеева Т. А., см. Пономарев В. В.
- Алпатов Е. Н., см. Шевченко В. И.
- Алфтовский Р. М., см. Томашов Н. Д.
- Аммирова М. И. Физико-химические особенности реакций окисления некоторых органических соединений персульфатом натрия. № 11.
- Андреев К. К., Глазкова А. П., Терешкин П. А. К вопросу о влиянии давления на горение жидких взрывчатых веществ. 426.
- Андреев К. К., Беспалов Г. Н. Термический распад нитроэфиров. III. № 11.
- Андреев К. К., Кайдымов Б. И. Термический распад нитроэфиров. III. № 12.
- Андреев К. К., Попова Н. П. О горении пентаэритрит-тетранитрата. 1979.
- Андреева В. В., Шишаков Н. А. О строении поверхностных слоев германия и кремния по оптическим и электронографическим данным. 1351.
- Андреева Л. П., см. Воляк Л. Д.
- Андреева Н. В., см. Самарцев А. Г.
- Андреева Н. С., см. Чиргадзе Ю. Н.
- Андрянова Т. И., см. Маркова З. А.
- Андрющенко Н. К., см. Шишаков Н. А.
- Анисимов В. И. Показатель преломления двойной жидкой системы. 1911.
- Антипина Т. В., Чередин Е. М. Поверхностные химические соединения фтористого бора на окиси алюминия и их роль в катализе. II. 836.
- Антонова Л. Г., см. Красильщиков А. И.
- Антонова М. М., см. Самсонов Г. В.
- Апельбаум Л. О., Темлин М. И. К вопросу о механизме каталитического гидрирования этилена. 2060.
- Арван Х. Л., Глебовский Д. Н. О фотохимических реакциях в пиридиновых растворах тиазиновых красителей. (Письмо в редакцию). № 12.
- Артемова Н. В. Фотохимическое изменение красителей в амидных средах. 1215.
- Ария С. М., см. Ерофеева М. С.
- Архангельский К. В., см. Семенченко В. К.
- Аршинов А. А., Востриков П. М. Исследование ионизации пламен электродным методом. 269.
- Баберкин А. С. О порядке устойчивости твердых нитратов к действию излучения. 373.
- Багдасарьян Х. С. Энергия образования свободного бензоатного радикала. 1774.
- Баженова В. А. Относительная реакционная способность виниловых мономеров по отношению к бензоатному радикалу. 2306.
- Багоцкий В. С., см. Пофа З. А.
- Багоцкий В. С., см. Оше А. И.
- Баженова Л. М., см. Бугай П. М.
- Баладин А. А. К столетию со дня рождения академика Н. Д. Зелинского. 481.
- Баладин А. А., см. Вассерберг В. Э.
- Баладин П. Кинетика дегидрогенизации спиртов различного строения на меди. 62.
- Балезин С. А., см. Подобаев Н. И.
- Барабанов С. Р., см. Чернева Е. П.
- Баранов К. Н. О равновесии в тройных расплаивающихся системах с высаливанием. 548.
- Баранкова Н. В., см. Майрановский С. Г.
- Барыкин В. В., см. Мержанов А. Г.
- Басевич В. Я., см. Когарко С. М.
- Бахман Н. П. Скорость воспламенения пороха при наличии неплотно прилегающей оболочки. 848.
- Бегунов Г. А., Горбачев С. В. Электрохимические процессы на переменнопотенциальном электроде. I. Описание установившихся и общие сведения. (Краткое сообщение). № 11.
- Бек Р. Ю., см. Кудрявцев Н. Т.

- Белановский А. С., см. Сотников В. С.  
 Белащенко Д. К. Об электропереносе в разбавленных металлических растворах. (Письмо в редакцию). 1875.  
 —, Бокштейн Б. С. К теории электропереноса. II. Многокомпонентные металлические системы. 2228.  
 —, Жуховицкий А. А. К теории электропереноса. 1921.  
 Белецкая И. П., см. Реутов О. А.  
 Белобожский А. В., см. Голубев А. И.  
 Белогуров Б. В. Термодинамическая теория поверхностного натяжения. № 12.  
 Белюстин А. А., см. Матерова Е. А.  
 Беляев А. Ф. О релаксационном механизме распространения горения в гетерогенных экзотермических системах. (Дискуссия). 1374.  
 Беляева В. А., см. Горбачев С. В.  
 Березин Б. Д. Изучение фталоцианинов в растворе. V. Устойчивость свободного фталоцианина в сернокислых растворах. № 11.  
 Березин И. В., Казанская Н. Ф., Мартинек К. Реакционная способность связей толуола при взаимодействии со свободными метильными радикалами. 2039.  
 —, Рагимова А. М. Исследование процесса эфиробразования при жидкофазном окислении октадекана. 842.  
 Беринг Б. П., Серпинский В. В. Академик Михаил Михайлович Дубинин. (К шестидесятилетию со дня рождения). (Хроника). 225.  
 Берускер И. Б. О невозможности нового типа изомерии, основанного на внутренней конфигурационной асимметрии в комплексных соединениях. (Дискуссия). 471.  
 Беспалов Г. Н., см. Андреев К. К.  
 Бикташева А. Д. О полиморфизме переклажденной монохлоруксусной кислоты. 1133.  
 Бобрышева Л. А., см. Панкратов А. В.  
 Богданов Г. А., см. Прохорова И. К.  
 —, Коротченко Н. А. Каталитическое разложение  $H_2O_2$  под влиянием  $Ni(OH)_2$ . 1616.  
 —, Петрова Г. Л., Минаев А. И. Пероксохроматы кальция и механизм каталитического разложения  $H_2O_2$  хроматами. 1716.  
 Бозин Н. А., Куртепов М. М. Влияние хрома и никеля в нержавеющей стали на границы устойчивого пассивного состояния. 152.  
 Бокштейн Б. С., см. Белащенко Д. К.  
 Болдырев В. В. К вопросу о механизме влияния предварительного облучения на скорость термического распада твердых веществ. (Дискуссия). 950.  
 —, см. Скорик А. И.  
 Болтунов В. Н., см. Шаповалова Р. Д.  
 Бондаренко В. С. Образование капель на тонких нитях, покрытых цилиндрическим слоем жидкости. (Краткое сообщение). № 12.  
 Боргман В. А., Петров В. М., Чистосердов В. Г. Температурные зависимости фотохимического процесса в светочувствительных стеклах. (Письмо в редакцию). 1383.  
 Бересков Г. К., Горбунов А. И. Влияние добавок хрома к сплавному никелевому катализатору на скорость изотопного обмена в молекулярном азоте. 2071.  
 —, Катальников С. Г. Графический метод определения коэффициента разделения изотопов при ступенчатом сжатии разделяемой смеси. 1240.  
 —, см. Поповский В. В.  
 Борескова Е. Г., см. Лыгин В. И.  
 Борисов А. В., Гвердцители И. Г. Измерение разностей давлений паров  $B^{10}F_3$  и  $B^{11}F_3$ . 1212.  
 Боровков В. С., Авербух О. Б. Потенциостат для электрохимических исследований. (Методы и техника физико-химического исследования). 1867.  
 Боровкова В. А., см. Багдасарьян Х. С.  
 Борок М. Т. Окисление микроконцентраций окиси азота в двуокись азота озонем в газовом потоке. II. 2275.  
 Боховкин И. М. Коррозия сплавов кадмия с сурьмой в серной кислоте. 789.  
 Бочвар Д. А., Станкевич И. В., Чистяков А. Л. Схемы уровней реально-альтернантных систем. 1337.  
 —, Чистяков А. А. О «лишних» элементах симметрии решений в методах МО ЛКАО и электронного газа. (Письмо в редакцию). 1162.  
 Брайнина Х. З., см. Стромберг А. Г.  
 Брежнева Н. Е., Марголис Л. Я., Тодес О. М., Добычин Д. П., Чмутов К. В. Соломон Юльевич Елович. (Хроника). 1172.  
 Брунштейн Б. И. Определение оптимального числа членов в асимптотическом выражении для статистической суммы по вращательным уровням энергии для двухатомных молекул. 1558.  
 Брюханов В. А., см. Чернева Е. П.  
 Бугай П. М., Гольберкова А. С., Баженова Л. М. Влияние растворителей на спектры поглощения некоторых амино- и хинонпроизводных дифениламина. 1731.  
 —, Филиппова Е. И., Гольберкова А. С. К вопросу о взаимосвязи между спектрами поглощения и pH дифениламина и его некоторых производных этанольном растворе. 825.  
 Букун Н. Г., см. Укше Е. А.  
 Бундель А. А. Полупроводники и фосфоры. Доклады на Международном коллоквиуме в Гармиш-Партенкирхене, 1956 г. (Рецензия). 2403.  
 —, Проблемы полупроводников. (Рецензия). № 12.  
 —, Проблемы полупроводников, выпуск 4, под редакцией В. Шоттки. Фр. Фивер, Брауншвейг, 1958 г. (Рецензия). 2402.  
 Бузв Н. Я., Колотыркин Я. М. Электрохимическое поведение никеля в серной кислоте в присутствии различных окислителей. 1543.  
 Бурштейн Р. Х., см. Лукьянычева В. И.  
 Быков Г. В. О зависимости между электронными зарядами и энергиями связей. (Дискуссия). 222.  
 Былина Э. А., см. Коровкин К. Н.  
 —, см. Траилана Е. П.  
 Быняева М. К., см. Флис И. Е.

- Вавжичек В. Получение платиновой черни в ультразвуковом поле. 723.
- Заграмян А. Т., Кузнецова В. Н., Попков А. П., Савостин В. А., Уваров Л. А. О поляризации при электроосаждении металлов железной группы. II. Электроосаждение железа. 1411.
- , см. Кузнецова В. Н.
- , Усачев Д. Н., Климасенко Н. Л. Влияние состава пленки на сплавобразование при электроосаждении хрома с другими элементами. 647.
- Зайсфельд Н. М., см. Шелюбский В. И.
- Заслав К. А., Хабибуллин Б. М. Ядерный магнитный резонанс и структура водных растворов электролитов. 2265.
- Заслав К. В., см. Шидловский А. А.
- Зарской Б. Н., см. Кузнецов В. В.
- Зарганян А. Т. Обратное выцветание твердых слоев трифенилметановых красителей в парах гидразина. 2241.
- Заслав В. А., см. Стаханова М. С.
- Заславиу М. И., см. Найдич Ю. В.
- , см. Фесенко В. В.
- Заслав Р. Ф., Карпунин О. Н., Шляпников В. Я. Установка для измерения слабых световых потоков. (Методы и техника физико-химического исследования). 461.
- Заслав С. С. Вычисление концентраций возбужденных молекул в зоне стационарных электрических разрядов. 761.
- Заславская В. С., Киселев А. В., Никитин Ю. С., Петрова Р. С., Шербакова К. Д. Графитированная сажа как адсорбент в газовой хроматографии. (Письмо в редакцию). 1889.
- Зассерберг В. Э., Баландин А. А., Максимова М. П. Адсорбция низших алифатических спиртов на окисноалюминиевых катализаторах и ориентация адсорбированных молекул. 858.
- Засенко В. В., см. Човнык Н. Г.
- Засенко И. Д., см. Грацианский Н. Н.
- Зендильо В. П., см. Филиппов Ю. В.
- Зердовская А. К., Перельман Ф. М. Перекисные соединения в системе  $\text{CuSO}_4\text{—Na}_2\text{MoO}_4\text{—H}_2\text{O}_2\text{—H}_2\text{O}$ . 828.
- Зеселовский В. И., см. Раков А. А.
- , см. Розенталь К. И.
- Зетчинкин С. И., Соколов Н. Д. Расчет системы  $\text{HeH}_2^+$  при помощи метода валентных структур. (Письмо в редакцию). 1645.
- Зетчер А. А., Гейдих В. А., Герасимов Я. И. Исследование термодинамических свойств двойных металлических систем методом электродвижущих сил. VII. Жидкие сплавы железа с сурьмой. 1578.
- Зигдорович В. Н., Вольян А. Е. Связь между коэффициентами распределения, выраженными через концентрации различных компонентов. 643.
- , Розин К. М., Крестовников А. Н. Исследование темпа (интенсивности) фазовых превращений. 1752.
- Зилесов Ф. И. Фотоионизация паров органических соединений в вакуумной области спектра. 2010.
- Зилинская Е. Д., см. Иванов К. И.
- Винтайкин Е. З., Томаш Я. Давление пара чистого кобальта. (Краткое сообщение). 2121.
- Воеводский В. В., см. Полторак В. А.
- Воздвиженский Г. С., Горбачук Г. А., Дезидерьев Г. П. Механизм электролитической полировки металлов и структура электрополированной поверхности по данным электронномикроскопических исследований. 2190.
- Вольнов Ю. Н. Электролиз неводных растворов галогенидов олова. 90.
- Вольян А. Е., см. Вигдорович В. Н.
- Воляк Л. Д., Андреева Л. П. Исследование поверхностного натяжения *n*-гептана и *n*-октана. 1416.
- Воронель А. В. Теплоемкость  $\text{Xe}$  вблизи критической точки и величина  $(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3})_{T_K}$ . (Письмо в редакцию). 958.
- Воронов А. В. Некоторые термодинамические следствия дисперсионной теории фазового перехода газ — жидкость. 1985.
- Востриков И. М., см. Аршинов А. А.
- Вяселева Г. Я., см. Кочергин С. М.
- Гаджиев С. Н., Шарифов К. А. Применение полупроводниковых термосопротивлений в калориметрии. (Методы и техника физико-химического исследования). 1147.
- Газиев Г. А., Озипанер С. Н., Яновский М. И., Корняков В. С. Влияние некоторых параметров на работу ионизационного детектора на  $\text{Pm}^{147}$ . (Методы и техника физико-химического исследования). 1150.
- Ганина В. И., см. Сухоруков В. И.
- Ганиченко Л. Г., Киселев В. Ф., Красильников К. Г., Мурина В. В. Влияние природы поверхности силикагеля и кварца на их адсорбционные свойства. IV. Адсорбция и теплота адсорбции алифатических спиртов на аэросиле. 1718.
- Гао Цай-шен, Гохштейн Я. П. Диффузия электролитов и полярографический метод. Коэффициенты диффузии уранил-иона в водных растворах различной концентрации. 404.
- см. Гохштейн Я. П.
- Гарбер Ю. Н., Зеленевская С. И. О зависимости показателя преломления — состав для некоторых бинарных систем. (Краткое сообщение). 2114.
- Гердцители И. Г., см. Борисов А. В.
- Гейдих В. А., см. Вечер А. А.
- Геллер Б. Э. О некоторых физико-химических свойствах диметилформамида. 2210.
- , Свойства системы диметилформамид — вода. I. Термодинамические исследования. 1105.
- , см. Иванова Т. М.
- Герасимов В. В., Громова А. И., Сабинин А. А., Шаповалов Э. Т. Автоклав для электрохимических исследований при температуре 300° и давлении до 100 кг/см<sup>2</sup>. (Методы и техника физико-химического исследования). 1359.



- Герасимов Я. И., см. Вечер А. А.
- , см. Жаркова Л. А.
- , Холлер В. А., Хомченко Г. П. Константин Григорьевич Хомяков. (К семидесятилетию со дня рождения). (Хроника). 228.
- Гершкович И. А., см. Турьян Я. И.
- Глазкова А. П., см. Андреев К. К.
- , Терешкин И. А. О зависимости скорости горения взрывчатых веществ от давления. 1622.
- Глазунов М. П., см. Цветаев А. А.
- Глебовский Д. Н., см. Арван Х. Л.
- Глусин Н. П. Вторичное распределение тока в щелевой ячейке. 1738.
- , Измерение импеданса медного электрода в кислом электролите. 2217.
- , Савчик Д. В. Зондовый способ измерения импеданса и угла сдвига фаз двойного слоя. (Методы и техника физико-химического исследования). 2151.
- Годнев И. Н., Свердлин А. С. О равновесии изомеров дихлорбензола. (Письмо в редакцию). 474.
- Голубев А. И., Белобжецкий А. В., Михайловский Ю. Н. Рецензия на книгу Н. Д. Томашова «Теория коррозии и защиты металлов». (Рецензия). № 12.
- Голутвин Ю. М., Лян Цзинь-кун. О теплотах образования, теплосодержаниях и теплоемкостях силицидов хрома. 129.
- Гольберкова А. С., см. Бугай П. М.
- Гольбиндер А. И., Горячев В. В. О пульсирующем горении жидких взрывчатых веществ загущенных растворением полимеров. 1808.
- Гомельский К. З., см. Родигина Э. Н.
- Горбань Ю. А., см. Пресняков А. А.
- Горбачев С. В., Беляева В. А. Электроокисление — электровосстановление системы йод — йодид. (Письмо в редакцию). 2158.
- , Дунин А. И. Влияние вязкости водноглицириновых растворов на электрохимическую кинетику ферри-ферроцианидов. 1019.
- , —, Влияние скорости потока на процесс электролиза. (Письмо в редакцию). 697.
- , Кондратьев В. П. Удельная электропроводность водных растворов хлористого калия при высоких температурах. 1235.
- , —, Электролиз в водных растворах при высоких температурах. (Письмо в редакцию). 2400.
- , см. Бегунов Г. А.
- , см. Кондратьев В. П.
- Горбачук Г. А., см. Воздвиженский Г. С.
- Горбунов А. И., см. Боресков Г. К.
- Горбунова К. М., см. Сутягина А. А.
- Горенбейн Е. Я. Влияние природы катионов и анионов на вязкость растворов электролитов в растворителях с малой диэлектрической проницаемостью. 492.
- , О постоянстве произведения предельной эквивалентной электропроводности на вязкость растворителя. (Дискуссия). 2156.
- Городынский А. В., см. Делимарский Ю. К.
- Горячев В. В., см. Гольбиндер А. И.
- Гохштейн Я. П., Гао Цай-шен. Кинетика катодной и анодной поляризации для солянокислых растворов  $\text{UO}_2^{2+}$ . 1699.
- , —, Осциллографическая полярография. Кинетика катодной и анодной поляризации для хлорнокислого раствора  $\text{UO}_2^{2+}$ . 1611.
- , см. Гао Цай-шен.
- Грацианский Н. Н., Вдовенко И. Д. Процесс образования пленки сульфата свинца на поверхности In — Pb сплава во время коррозии в растворе серной кислоты. 1208.
- Гречишкин В. С. Исследование градиента электрического поля в кристаллах методом ядерного квадрупольного резонанса. 1803.
- Грибов Л. А., см. Чиргадзе Ю. Н.
- Григал В. П., Прохоров В. А. Стабилизированный выпрямитель для питания измерительных схем. (Методы и техника физико-химического исследования). 1865.
- Григорьева Л. А., см. Лубяницкий И. Я.
- Гришко А. И., см. Фатеева Н. С.
- Громова А. И., см. Герасимов В. В.
- Гроскауфманн А., Кадек В., Локенбах А. Лидия Карловна Лепинь. (К 70-летию со дня рождения). (Хроника). 699.
- Грязнов В. М., см. Шимулис В. И.
- Гурвич Л. В., Квливидзе В. А. Термодинамические функции одноатомных и двухатомных газов в широком интервале температур. I. Метод расчета термодинамических функций одноатомных газов в идеальном состоянии. 1672.
- , см. Юнгман В. С.
- , Юнгман В. С. Термодинамические функции одноатомных и двухатомных газов в широком интервале температур. II. Метод расчета термодинамических функций двухатомных газов в идеальном состоянии. 1927.
- Гуринович И. Ф., Пансевич-Коляда В. И. Изучение характера водородной связи  $\alpha$ ,  $\beta$ -спиртоокисей и некоторых ненасыщенных спиртов. (Краткое сообщение). № 12.
- Давтян О. К. Исследование механизма окисления, гидрирования и электрохимического горения на твердых катализаторах. V. О возникновении потенциалов водородного и кислородного электродов в зависимости от степени заполнения активных участков поверхности катализаторов. № 11.
- , О вычислении абсолютных скоростей реакций. 1944.
- , см. Овчинникова Е. Н.
- , см. Ткач Ю. А.
- , Мананян Б. А., Мисюк Э. Г., Полищук Ю. Н. Исследование механизма процессов окисления, гидрирования и электрохимического горения на твердых катализаторах. III. Связь между деполаризующими окислами на угле и платине с каталитическим действием последних в реакции окисления  $\text{SO}_2$ . 1186.



- Овчинникова Е. Н. Исследование механизма окисления, гидрирования и электрохимического горения на твердых катализаторах. I. Окисление сернистого ангидрида на поверхности активированного угля при 20° в присутствии водяных паров. 713.
- Ткач Ю. А. Исследование механизма окисления, гидрирования и электрохимического горения на твердых катализаторах. II. О каталитической способности поверхностных «окислов» на угле. 992.
- Давыдов А. Т., см. Толмачева Ю. А.
- Дамаскин Б. Б., Николаева-Федорович Н. В. Изучение сорбции на ртуты катионов тетраалкилдаммониев. 1279.
- Петрий О. А. О возможности использования осциллографического полирографа для определения точек нулевого заряда. (Методы и техника физико-химического исследования). 1862.
- Николаева-Федорович Н. В. О влиянии растворенного кислорода на осциллографические полирограммы. (Краткое сообщение). № 11.
- Данчевская М. Н., Панасюк Г. П., Кобозев Н. И. Масс-спектрометрическое исследование механизма реакции дегидрогенизации метилового спирта в парах цинка. (Краткое сообщение). 2125.
- Дворкин Л. Б. Точные уравнения диализа. (Краткое сообщение). № 12.
- Девиерьев Г. П., см. Воздвиженский Г. С.
- Дейч А. Я. Логарифм вязкости и обратная кинематическая вязкость в системах бензол—толуол и *n*-бутиловый спирт—трет-бутиловый спирт. 635.
- Делларский Ю. К., Горюнский А. В. К вопросу об анализе полирографических волн. (Дискуссия). 687.
- Положение полирограмм, снятых на твердых электродах, в координатах ток — напряжение — время. 1091.
- Денисов Е. Т. Различные модели цепных вырожденно-разветвленных реакций с одним промежуточным продуктом. 1966.
- Харитонов В. В. Механизм жидкофазного окисления циклогексанола. 444.
- Дерягин Б. В., см. Духин С. С.
- Смидга В. П. Рецензия на книгу С. С. Воюцкого «Аутогезия и адгезия высокополимеров». (Рецензия). 1894.
- Дмитриев В. А., Ржевская Е. В. О периодических явлениях при анодном растворении меди в фосфорной кислоте. 871.
- Дмитриев М. Т., Пшежецкий С. Я. Радиационное окисление азота. VI. Сенсибилизация процесса окисления азота на принципе перезарядки молекул азота с ионами благородных газов. 1010.
- Сараджев Л. В. Разложение окислов азота под действием  $\gamma$ -излучения. 727.
- Добровольский С. В., Полотнюк В. Я. О кинетике последовательных реакций в проточно-циркуляционной системе. II. Многостадийные последовательные мономолекулярные реакции. 1034.
- Добычин Д. П., см. Брежнева Н. Е.
- Дракин С. И., Сергеева Т. Н., Русакова В. Н. Исследование электродиффузии в сплавах K—Tl, Na—Hg, Na—Pb и Na—Cd. 1125.
- Дрозин Н. Н. Применение принципа Бертоло для расчета стандартных энтропий твердых неорганических соединений. 1789.
- Расчет высокотемпературных энтропий кристаллических соединений. № 11.
- Дроздов Н. С., Крылов В. П. К определению констант диссоциации слабых кислот. № 11.
- Дубовицкий Ф. И., Манелас Г. Б., Смирнов Л. П. Кинетика термического разложения тринитрофенилметилнитроамин (тетрил). 521.
- Струнин В. А., Манелас Г. Б., Мержанов А. Г. Термическое разложение тетрила при различных  $m/V$ . 306.
- Дунин А. И., см. Горбачев С. В.
- Духин С. С., Дерягин Б. В. К кинетике прилипания минеральных частиц к пузырькам при флотации. IV. Торможение поверхности пузырька поверхностно-активными веществами по его поверхности. 1246.
- К кинетике прилипания минеральных частиц к пузырькам при флотации. V. Движение поверхности пузырька при сильной ее заторможенности растворимым поверхностноактивным веществом. Распределение поверхностноактивного вещества и электрическое поле пузырька. 1453.
- Дубовицкий Ф. И., см. Мержанов А. Г.
- Евдокимов В. Б. О возможности использования метода Фарадея в качестве абсолютного. I. (Методы и техника физико-химического исследования). 1362.
- Кобозев Н. И.
- Коровкин К. Н.
- Ля Фань-И.
- Нестеров О. В.
- Скороходов И. И.
- Траилина Е. П.
- Евсеев А. М. Расчет статистической суммы состояний методом ячеек. 94.
- Красильников К. Г. Влияние природы поверхности силикагеля и кварца на их адсорбционные свойства. VI. Адсорбция паров воды на поверхности кристаллических и аморфных модификаций кремнезема. 2234.
- Влияние природы поверхности силикагеля и кварца на их адсорбционные свойства. V. Структура поверхности кристаллических и аморфных модификаций кремнезема. 2031.
- Егорова З. С., см. Шорыгин П. П.
- Ежкова З. И., см. Иоффе И. И.
- Елович С. Ю., см. Август В. Т.
- Емельяненко Г. А. О влиянии температуры на скорость электроосаждения цинка из сернокислых растворов. 393.
- Емельянов Ю. М. см. Филиппов Ю. В.
- Енальев В. Д., см. Кучер Р. В.
- Ениколопан Н. С., см. Кармилова Л. В.
- Еременко В. Н., см. Найдич Ю. В.
- Фесенко В. В.

- , Ниженко В. И. Влияние присадок титана на поверхностное натяжение никеля и кобальта и на их межфазное натяжение с окисью алюминия. 1301.
- Еремин Е. Н., см. Мальцев А. Н.
- , см. Поспелова Т. А.
- Ермакова С. К., Чередниченко В. М., Пшежецкий С. Я. Кинетика взаимодействия и воспламенение двуокиси азота с *n*-бутаном. 2352.
- Ермоленко Н. Ф., см. Комаров В. С.
- Ерусалимчик И. Г., см. Ефимов Е. А.
- Ерофеева М. С., Лукных Н. Л., Ария С. М. Теплосодержание некоторых окислов титана при высоких температурах. 772.
- Есин О. А., см. Мусихин В. И.
- Ефимов Е. А., Ерусалимчик И. Г. Анодное растворение германия в присутствии восстановителей. 543.
- , —. Анодное растворение кремния в плавиковой кислоте. 384.
- Ефимова Т. Д., см. Степухович А. Д.
- Ефремова Г. Д., Королева Р. О. Равновесие твердое тело — жидкость — газ в системе меламин — аммиак — двуокись углерода. 821.
- Жаркова Л. А., Герасимов Я. И. Приближенный расчет термодинамических характеристик вольфрамовых и молибдатов двухвалентных металлов. 2291.
- Желанкин В. И., Кудев В. С., Ормонт Б. Ф. Исследование равновесия в реакции восстановления  $\text{HfO}_2$  углеродом при высоких температурах. 2. (Краткое сообщение). № 11.
- Железняк А. С. Аналитический метод расчета состава бинарных азеотропных смесей при изменении давления и температуры. 1292.
- . Исследование азеотропизма в бинарных системах, образуемых низкомолекулярными органическими одноосновными кислотами с водой. 322.
- Жмырева И. А., Кочемировский А. С. Флуоресценция органических веществ в адсорбированном состоянии. (Письмо в редакцию). 1163.
- Жуй Шя-чжуан, см. Коровкин В. К.
- , см. Семиохин И. А.
- Жуков А. А. Диаграммах состояния эвтектических сплавов. (Краткое сообщение). 2137.
- Жуховицкий А. А., см. Белащенко Д. К.
- Заалишвили Ш. Д., Колыско Л. Э. Второй вириальный коэффициент паров и их смесей. II. Система ацетон — хлороформ. (Краткое сообщение). № 11.
- Зазайнова Л. С., см. Кузнецов В. А.
- Задумкин С. Н. Зависимость избыточной поверхностной энергии капли от ее радиуса. (Письмо в редакцию). № 12.
- Зайцева А. М., см. Фишер И. З.
- Заливалов Ф. П., Тюкина М. Н., Томашов Н. Д. Влияние условий электролиза на формирование и рост анодных окисных пленок на алюминии. 879.
- Замурагин П. В., см. Никулин В. Н.
- Занина А. Н., см. Маршаков И. К.
- Заринский В. А., см. Коц Я. М.
- Зарифьянц Ю. А., Киселев В. Ф., Федоров Г. Г. Химическая адсорбция кислорода на поверхности свежего раскола графита. (Письмо в редакцию). 1855.
- Засорин Е. З., см. Рамбиди Н. Г.
- Зебрева А. И. О потенциалах сложных амальгам. (Дискуссия). 948.
- Зеленевская С. И., см. Гарбер Ю. Н.
- Зеленцов В. В., см. Траиллина Е. П.
- Зельвинский Я. Д., Фейшек Я., Шалыгин В. А. Дифференциальный метод простой перегонки для исследования равновесия жидкость — пар. (Методы и техника физико-химического исследования). № 12.
- Зенков И. Д., см. Колесов В. П.
- Зильberman Е. Н., см. Сухоруков Б. И.
- Зиновьев В. А., см. Шейнин А. Б.
- , Шейнин А. Б., Хейфец В. Л. Осциллографическое исследование кинетики электродных процессов. II. Кобальтовый электрод в растворах сульфата кобальта. 98.
- Зыков В. И. Исследование влияния некоторых поверхностноактивных органических катионов на кинетику восстановления  $\text{JO}_3^-$ -аниона на ртутном капельном электроде. 355.
- Иванов К. И., Вилинская Е. Д. Обращение негативного каталитического влияния анилина при действии его на различные стадии автоокисления углеводородов. 50.
- Иванова Л. И. Зависимость между теплоемкостью твердых веществ и температурой первого фазового перехода. (Краткое сообщение). 2120.
- Иванова Н. В., см. Арван Х. Л.
- , см. Хархаров А. А.
- Иванова Н. С., см. Миненко В. И.
- Иванова Т. М., Геллер Б. Э. Свойства системы диметилформамид — вода. II. Давление насыщенного пара и осмотическое давление водных растворов. 1221.
- Измайлов Н. А., см. Рыбкин Ю. Ф.
- Ильин В. Т., см. Кармилова Л. В.
- Инь Юань-гень, см. Калечин И. В.
- Иофа З. А., Комлев Л. В., Багодский В. С. Перенапряжение водорода на цинковом электроде в щелочных растворах. Влияние концентраций раствора едкого кали. 1571.
- Иоффе И. И., Ежкова З. И., Любарский А. Г. К вопросу о каталитической активности смешанных оксидных ванадиевых катализаторов парофазного окисления органических соединений. 2348.
- Ипполитова Е. А., см. Ковба Л. М.
- Ицкевич Е. С. Термодинамические исследования при низких температурах. XII. Теплоемкость теллурида висмута между 1,4 и 65° К. Энтальпия и энтропия  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  при 298, 15° К. 1813.
- Кабалкина С. С. Рентгенографическое исследование кристаллической структуры мочевины и тиомочевины при высоком давлении. 276.

- Кабанов Б. Н., см. Попова Т. И.  
 Кабанова О. Л. Окисление двувалентного железа и пассивация платинового электрода. № 11.
- Кавтарадзе Н. Н., см. Лыгин В. И.  
 Каганер М. Г., см. Роговая А. А.  
 Кадек В., см. Гроскауфманис А.  
 Казакова В. М., Фельдштейн Л. С. Диэлектрическая поляризация молекулярных соединений ароматических аминов с нитрофенолами и систем триэтиламина и пиридина с водой. 488.
- Казанская Н. Ф., см. Березин И. В.  
 Казанский В. Б., см. Роде Т. В.  
 Казимирова Н. М., см. Резухина Т. Н.  
 Казьмин С. Д. К вопросу об иницировании ценных выродженно-разветвленных реакций с квадратичным обрывом цепей. (Письмо в редакцию). 1466.
- , см. Кучер Р. В.  
 Кайдымов Б. И., см. Андреев К. К.  
 Каймаков Е. А., Фикс В. Б. Измерение чисел переноса ионов  $H^+$  в растворах соляной кислоты методом совместного наблюдения движения ионов и раствора. 1777.
- Калечиц И. В., Инь Юань-гень. Кинетика гидрирования олефинов и гидрогенолиза тиофена при их совместном протекании на кобальт-алюмо-молибденовом катализаторе. 501.
- Калмановский В. И., Киселев А. В., Лебедев В. П., Савинов И. М., Смирнов Н. Я., Фикс М. М., Щербакова К. Д. Газовая хроматография на стеклянных капиллярных колонках с химически модифицированной поверхностью. (Письмо в редакцию). 1836.
- Калыгина В. А., см. Реутов О. А.  
 Камасевская Л. А., см. Мерцин Р. В.  
 Кан Л. С., см. Красовицкая Р. М.  
 Кандыба В. В., см. Красовицкая Р. М.  
 Кантор П. Б., см. Красовицкая Р. М.  
 Каргушинская А. И., см. Стромберг А. Г.  
 Карапетянц М. Х. О приближенном расчете немонотонно изменяющихся свойств в рядах сходных веществ. 1727.
- , Чэн Гуанг-юе. Комбинированный метод расчета температурной зависимости давления пара. VI. Моноалкиламины. 782.
- Кармалова Л. В., Ениколопян Н. С., Налбандян А. Б. Кинетика и механизм окисления метана. IV. Влияние перекиси водорода и воды на кинетику реакции. 1046.
- , —, —. Кинетика и механизм окисления метана. VI. К вопросу о механизме образования двуокиси углерода и определении величины стационарной концентрации гидроксидов в реакции. 1458.
- , —, —, Ильин В. Т. Кинетика и механизм окисления метана. V. О постоянстве скорости окисления метана. 1435.
- Карпухин О. Н., см. Васильев Р. Ф.  
 Карпачев С. В., см. Юпкина Л. Д.  
 Катаева Н. А., Харин А. Н. Влияние растворителя и сорта угля в кинетике адсорбции йода из потока растворов. (Краткое сообщение). № 12.
- Катальников С. Г., см. Боресков Г. К.
- Квалливидзе В. А., см. Гурвич Л. В.  
 —, см. Юнгман В. С.  
 Киперман С. Л. О соотношении между постоянными уравнений кинетики гетерогенных каталитических реакций и энергиями связей. 181.
- Киреев В. А. Термодинамика однопипных соединений. 1393.
- Кириченко Л. Ф., см. Найдич Ю. В.  
 Кирьянов В. А. К теории диффузии в растворах сильных электролитов (учет ассоциации ионов). (Письмо в редакцию). 2389.
- Киселев А. В. Гордоновская конференция по химии поверхностей раздела в США 4—8 июля 1960 г. (Хроника). 476.
- , см. Васильева В. С.  
 —. Энергия взаимодействия адсорбат—адсорбент и адсорбат — адсорбат в монослоях на поверхностях твердых тел. Теплота адсорбции и адсорбционное равновесие. 233.
- , Муттиг Г. Г. Изотермический калориметр с постоянным теплообменом. (Методы и техника физико-химического исследования). 2153.
- , см. Калмановский В. И.
- Киселев В. А., см. Цветаев А. А.  
 Киселев В. Ф., см. Ганиченко Л. Г.  
 —, см. Зарифьянц Ю. А.  
 —, см. Тагиева М. М.
- Киселева Е. Д., Чмутов К. В., Крупнова В. Н. Действие ионизирующего излучения потока ускоренных электронов на катионообменную смолу КУ-2. II. Облучение КУ-2 в водных растворах кислот и бидистилляте. 1822.
- , —, —. Изучение действия ионизирующего излучения потока ускоренных электронов на катионообменную смолу КУ-2. I. 1816.
- Киселева М. М., см. Фролов А. Ф.
- Кистенева М. С. Об окраске азометиновых красителей производных оксидола. 401.
- Климасенко Н. А., см. Ваграмян А. Т.
- Клянина Г. Л., Шлыгин А. И. Изучение механизма электровосстановления сернистого газа на отравленных электродах. № 11.
- Князев Д. А. Расчет коэффициентов разделения изотопов при ионном обмене. 612.
- Кобозев Н. И. Особенности кинетики превращения сложных структур. 984.
- . Проблема упорядоченности энергии в химической термодинамике. I. № 11.
- . Проблема упорядоченности энергии в химической термодинамике. II. № 12.
- , см. Данчевская М. Н.  
 —, см. Крылова И. В.  
 —, см. Некрасов Л. И.  
 —, см. Пицхелаури Е. Н.  
 —, см. Поспелова Т. А.  
 —, см. Семнохин И. А.  
 —, см. Скороходов И. И.  
 —, см. Филищов Ю. В.
- , Евдокимов В. Б. Несколько замечаний по поводу статьи В. Тшебатовского и Г. Кубицкой. (Дискуссия). 684.
- Ковба Л. М., Ипполитова Е. А., Сима-



- нов Ю. П., Спицын Викт. И. Изучение кристаллического строения уранатов. I. Уранаты, содержащие тетрагональные слои ( $UO_2$ )<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. 563.
- , Полунина Г. П., Ипполитова Е. А., Симанов Ю. П., Спицын Викт. И. Изучение кристаллического строения уранатов. II. Уранаты, содержащие уранилхлоридные цепочки. 719.
- Коган Е. А., см. Ярм-Агаев Н. Л.
- Когарко С. М., Басевич В. Я. О модели зоны горения турбулентного пламени. 1794.
- , Михеев В. В., Басевич В. Я. Влияние активных частиц продуктов горения на пределы зажигания в турбулентном потоке. 2341.
- Козина М. П., Скуратов С. М., Штехер С. М., Соснина И. Е., Турова-Поляк М. Б. Теплоты горения некоторых бициклов. 2316.
- Козленко Ф. Н., Мискиджян С. П. Исследование двойных неводных систем методом измерения электродвижущих сил. II. Системы, образованные алиловым горчичным маслом с пиперидином и диэтиламино. 26.
- Козуниенко О. И., см. Ястребов В. В.
- Колбина В. Н., см. Морачевский А. Г.
- Колганов В. А., см. Радужкевич Л. В.
- Колесов В. П., Зенков И. Д., Скуратов С. М. Стандартная энтальпия образования тетрафторэтилена. № 11.
- , см. Скуратов С. М.
- Колобихин В. А., Тюряев И. Я. Скорость реакций превращения дивинила на катализаторе для дегидрирования *n*-бутилена. 776.
- Колотыркин Я. М., см. Бунз Н. Я.
- Кольско Л. Э., см. Заалишвили Ш. Д.
- Комаров В. С., Ермоленко Н. Ф. Зависимость селективного характера адсорбции от природы бинарных смесей. 9.
- Комлев Л. В., см. Иофа З. А.
- Конельская В. Н., см. Луцкий А. Е.
- Кондратенко В. П., см. Луцкий А. Е.
- Кондратьев В. П., Горбачев С. В. Методика и аппаратура для измерений электропроводности и потенциалов поляризации в процессе электролиза в водных растворах при высоких температурах. (Методы и техника физико-химического исследования). 671.
- , см. Горбачев С. В.
- Коптюг В. А., Плахов В. А. Ультрафиолетовые спектры поглощения сульфонов нафталинового ряда. 887.
- Корняков В. С., см. Газиев Г. А.
- Коровин Н. В., Ронкин М. Н. Электроосаждение рения из сульфатно-аммиачных растворов. 660.
- Коровин В. К., Семюхин И. А., Панченков Г. М., Жуй Ши-чжуан. Разделение изотопов кислорода в процессе электролиза озона. (Письмо в редакцию). 1648.
- , см. Семюхин И. А.
- Коровин К. Н., Окс Н. А., Былина Э. А., Евдокимов В. Б. Магнитные крутильные весы. (Методы и техника физико-химического исследования). 677.
- Королева Р. О., см. Ефремова Г. Д.
- Коротченко Н. А., см. Богданов Г. А.
- Кореуновский Г. А., Лебедев Ю. С. Влияние некоторых физико-химических факторов на фотохимическое образование перекиси водорода на окиси цинка. 1078.
- Кострюков В. Н. Термодинамические исследования при низких температурах. XI. Теплоемкость гидрида лития между 3,7 и 295° К. Энтропия и энтальпия при 298,15° К. 1759.
- Косырева Р. В., см. Степухович А. Д.
- Кофан А. Н., см. Циклис Д. С.
- Коц Я. М., Заринский В. А. Диффузия через ионообменные мембраны и их электрохимическая характеристика. 1103.
- , —. Потенциалы некоторых катионообменных мембран. 1219.
- Кочемировский А. С., см. Жмырева И. А.
- Кочергин В. П., см. Простаков М. Е.
- , Терпиловский Н. Н., Васелева Г. Я. Исследование анодного растворения меди в ультразвуковом поле. 917.
- Кочман Э. Д. Вольтамперография. (Методы и техника физико-химического исследования). 214.
- Кравцов В. И. Установка для записи кри-вых потенциал — время при мгновенных изменениях плотности поляризующего тока. (Методы и техника физико-химического исследования). 1144.
- Красильников К. Г., см. Ганиченко Л. Г.
- , см. Егоров М. М.
- Красильников А. И., Антонова Л. Г. Адсорбционные явления в условиях реакции синтеза аммиака. 1710.
- , О механизме пассивности металлов. № 11.
- Красовицкая Р. М., Кантор П. Б., Кан Л. С., Кандыба В. В., Кудына Л. М., Фоми-чев Е. Н. Определение энтальпии теплоемкости окиси бора в интервале 1000—2200° К. 1499.
- Красовский А. И., Червова Г. И. Деполяризация при электроосаждении циркония на жидких и твердых катодах. 1230.
- Крестов Г. А., Крошкин В. И. Прибор для синхронного пуска секундомера и тока цепи. (Методы и техника физико-химического исследования). 670.
- Крестовников А. М., см. Вигдорович В. Н.
- Кричмар С. И. Исследования подавления травления при электрохимической полировке металлов. 1918.
- Крошкин В. И., см. Крестов Г. А.
- Крупнова В. Н., см. Киселева Е. Д.
- Ксенжек О. С. Диффузионный режим работы пористых электродов. № 12.
- Крылов В. П., см. Дроздов Н. С.
- Крылов О. В., Фокина Е. А. Каталитические свойства новых полупроводников со структурой цинковой обманки. 651.
- Крылова И. В., Кобозев Н. И. Магнетохимия активных центров. VI. Магнитные свойства катализаторов-кристаллофосфоров. 911.
- , Огарев В. А., Кобозев Н. И. Влияние природы газа на фотокаталитический эффект у платиновых катализаторов. 2311.
- , Шапков А. С., Кобозев Н. И. Исследование катализаторов методом экзoeлектроной эмиссии. (Письмо в редакцию). № 11.



- Крыжановский Б. П., Кузнецов А. Я. Характер нарушения стехиометрии и электропроводность монооксида олова. 80.
- Кубицкая Г., см. Тшебятковский В.
- Кудрявцев Б. Б. О взаимодействии молекул жидкости. (Письмо в редакцию). 696.
- О волнах двух родов, распространяющихся в гелях. (Письмо в редакцию). 473.
- Кудрявцев Н. Т., Бек Р. Ю., Тарасевич М. Р. Влияние периодического изменения направления тока на концентрационную поляризацию. 1507.
- Кузнецов А. К. Применение электронных потенциометров для регистрации кривых обычного и комплексного термического анализа. (Методы и техника физико-химического исследования). № 12.
- Кузнецов А. Я. Влияние борного ангидрида на электропроводность стекол. 1478.
- , Поверхностная электропроводность свинцовых стекол. 1935.
- , см. Крыжановский Б. П.
- Кузнецов В. А., Загайнова Л. С. О потенциале нулевого заряда индия. (Письмо в редакцию). 1640.
- Кузнецов В. В., Варской Б. Н. Рентгенографическое исследование структурных изменений стали при электролитическом насыщении водородом. 595.
- Кузнецов Ф. А., Резухина Т. Н. Теплоемкость полуторной окиси церия при высоких температурах. (Письмо в редакцию). 956.
- , см. Резухина Т. Н.
- Кузнецов Н. М. Уравнение состояния продуктов детонации гексогена. 1430.
- Кузнецова В. Н., см. Ваграмян А. Т.
- , Попков А. П., Уваров Л. А., Ваграмян А. Т. О поляризации при электроосаждении металлов железной группы. I. Стационарный потенциал и перенаряжение выделения железа. 1406.
- Кузнецова Е. М., Макарова А. В., Панченков Г. М. Применение формулы многоступенчатого опыта к построению схемы идеального каскада. (Краткое сообщение). 2116.
- Кукоз Л. А., см. Кукоз Ф. И.
- Кукоз Ф. И., Кукоз Л. А. О природе звукоэлектрохимических явлений. (Краткое сообщение). № 12.
- Кукушкин В. И., см. Скрипов В. П.
- Кулакова И. И., см. Шашкина А. В.
- , Шашкина А. В. Изучение процессов восстановления и электровосстановления органических веществ на Pd-электроде. II. Восстановление и электровосстановление алкилкарбинола. 1031.
- , Изучение процессов восстановления и электровосстановления органических веществ на Pd-электроде. III. Восстановление и электровосстановление метакриловой кислоты. 1198.
- Куликова А. Е., см. Сухоруков Б. И.
- Куликова А. И., см. Циклис Д. С.
- Куропятник В. Б., см. Палатник Л. С.
- Куртенов М. М., см. Бозин Н. А.
- Кудев В. С., см. Желанкин В. И.
- Кулына Л. М., см. Красовицкая Р. М.
- Кучер Р. В., Казьмин С. Д., Енальев В. Д. Иницирование перекисью водорода эмульсионного окисления алкилароматических углеводородов. 2322.
- Лавренко В. А. Кинетика электролитического анодного окисления вольфрама. 1095.
- Об анодном электролитическом окислении рения. 198.
- Лаврентьев В. И., см. Резухина Т. Н.
- Лазарев В. Б., см. Пугачевич П. П.
- , Пугачевич П. П. О предельной поверхностной активности в тройных растворах. 314.
- Ландау А. И. Построение двумерных термических сечений диаграмм равновесия многокомпонентных систем с помощью проекций. I. № 11.
- Лапатухин В. С., Попков А. П. Исследования катодной поляризации цинка в фосфатирующих растворах методом снятия поляризационных кривых. № 12.
- Лашова Н. И., см. Степучкович А. Д.
- Лебедев Б. Г., Левицкий В. А. Исследование равновесия реакции восстановления ортосиликата никеля окисью углерода при высоких температурах. (Краткое сообщение). № 12.
- Лебедев В. П., см. Калмановский В. И.
- , см. Стрельникова Ж. В.
- Лебедев Ю. С., см. Корсунский Г. А.
- Лебедева Е. С., Ходеева С. М. Фазовые равновесия и объемные соотношения в системе ацетилен — аммиак под давлением. (Краткое сообщение). № 11.
- Левин А. И., см. Простаков М. Е.
- Левицкий В. А., см. Резухина Т. Н.
- , см. Лебедев Б. Г.
- Леонтьев Е. А., см. Радужкевич Л. В.
- Леонов А. И. Роль переходного активированного состояния в химической кинетике. 2328.
- Леонов В. В., см. Томашев Н. Д.
- Лепинских Б. М., см. Мусихин В. И.
- Литвинов Н. Д. Об аддитивности предельного мольного объема. 1745.
- Ли Фень-и, Евдокимов В. Б. О возможности использования метода Фарадея в качестве абсолютного. II. (Методы и техника физико-химического исследования). 1636.
- Логинова М. А., см. Фролов А. Ф.
- Лозгачев В. И. Метод изотопного обмена для определения упругости насыщенного пара и коэффициентов диффузии. 2199.
- Локенбах А., см. Гроскауфманис А.
- Лосев В. В., Молодов А. И. Измерение скорости обмена между ртутью и солями закиси ртути методом радиоактивных индикаторов. № 11.
- Лубяницкий И. Я., Григорьева А. А., Турьян Я. П. Электровосстановление 6,6-нитрогидроксиминогексапоновой кислоты на ртутном капельном электроде. (Письмо в редакцию). № 12.
- Лугинина В. Ф., см. Родигина Э. Н.
- Лукашенин Г. В., см. Похил П. Ф.
- Лукиных Н. Л., см. Ерофеева М. С.
- Лукьянчичева В. И., Бурштейн Р. Х. Из-

- мерение и педанса железного электрода в растворах щелочи. 1343.
- Луцкий А. Е., Алексеева В. Т., Кондратенко Б. П. Дипольные моменты диамещенных бензола с электроноакцепторными функциональными группами. 1706.
- , Конельская В. Н. Внутримолекулярная водородная связь и дипольные моменты нитродифениламинов и их некоторых производных. 1938.
- , Обухова Е. М. Об изменении свойств тел в различных рядах химических соединений. I. Гомологические ряды органических соединений. 1951.
- , —. Об изменении свойств тел в различных рядах химических соединений. II. Ряды изогрупповых соединений. 1960.
- Лыгин В. И., Кавтарадзе Н. Н., Борескова Е. Г. Методика приготовления объектов для исследования хемосорбции газов на металлах методом инфракрасной спектроскопии. (Методы и техника физико-химического исследования). 932.
- Любарский А. Г., см. Иоффе И. И.
- Лян Цзинь-куй, см. Голутвин Ю. М.
- Ляшкевич Н. И. Криоскопический анализ в малых навесках. (Краткое сообщение). № 12.
- Майрановский С. Г., Барашкова Н. В., Алашев Ф. Д. Полиаргофатическое поведение анабаина. 435.
- Макаров А. В., см. Кузнецова Е. М.
- , см. Панченков Г. М.
- , Панченков Г. М. Разделение изотопов бора методом химического обмена. V. О зависимости коэффициента разделения колонны от температуры и нагрузки. (Краткое сообщение). 2147.
- Макаров Л. Л., Стулин А. Д. Коэффициенты активности KJ и RbJ в их концентрированных водных растворах при 25°. 605.
- , —. Об изменении изобарного потенциала при образовании твердых растворов KJ — RbJ при 25°. 743.
- Макарова Е. И., см. Скороходов И. И.
- Максимова М. П., см. Вассерберг В. Э.
- Максимчук В. П., см. Розенфельд И. Л.
- Малкин В. И. О зависимости относительной подвижности катионов от соотношения их координационных чисел в трехкомпонентных силикатных расплавах. 336.
- Мальцев А. Н., Еремин Е. Н., Мартемьянов В. С. О стационарных концентрациях окиси азота в разряде. III. К вопросу о роли электродного пятна в процессе образования окислов азота в тлеющем разряде. 1502.
- Мальцев В. М., см. Похил П. Ф.
- Манакин Б. А., см. Давтян О. К.
- Манелис Г. Б., см. Дубовицкий Ф. И.
- Марголис Л. Я., см. Брекнева Н. Е.
- Мардашев Ю. С., см. Агрономов А. Е.
- Маркевич А. М., см. Соколова Н. А.
- , Печерская Ю. И. Перекись водорода в реакции окисления формальдегида. 1418.
- Маркова З. А., Андрианова Т. И. К вопросу о структуре алюмосиликатного катализатора. 809.
- Мартемьянов В. С., см. Мальцев А. Н.
- Мартинек К., см. Березин И. В.
- Мартынов Г. А. О влиянии однофазного давления на параметры равновесия фаз. 1518.
- Маршаков И. К., Занина А. Н. Механизм коррозионного разрушения железа по ватерлингии. 206.
- , см. Розенфельд И. Л.
- Маслов П. Г. К методам изучения реакционной способности радикалов. 1551.
- , Маслов Ю. П. К методу вычисления термодинамических свойств без знания электронных и колебательных спектров. 164.
- Маслов Ю. П., см. Маслов П. Г.
- . Термодинамические свойства плавления и паробразования галогенидов не которых элементов и их кристаллоидратов. 77.
- Матерова Е. А., Моисеев В. В., Белюстин А. А. Сравнительное исследование электродных и обменных свойств стеклянного электрода с применением радиоактивных индикаторов. II. Поведение калиевого стеклянного электрода в растворах солей щелочных металлов. 1258.
- Матюев В. П., см. Фомищев В. Г.
- Медведев В. А. Энергии диссоциации и теплоты сублимации окислов щелочоземельных металлов. 1481.
- Меженный Я. Ф. Ответ на письмо Е. Я. Горевбейна «О постоянстве произведение предельной эквивалентной электропроводности на вязкость растворителя». (Дискуссия). № 11.
- Мержанов А. Г., Барзыкин В. В., Абрамов В. Г., Дубовицкий Ф. И. Тешловый взрыв в жидкой фазе в условиях чисто конвективной теплопередачи. 2083.
- , см. Дубовицкий Ф. И.
- Мерцлин Р. В., Никурашина Н. И. О свойствах поля расслоения тройных систем, включающих двойную преобладающую систему. I. (Краткое сообщение). № 11.
- , —, Камаевская Л. А. О свойствах поля расслоения тройных систем, включающих одну преобладающую систему. II. (Краткое сообщение). № 11.
- , —, Петров В. А. О свойствах поля расслоения тройных систем, включающих двойную преобладающую систему. III. (Краткое сообщение). № 12.
- Местечкин М. М. О связи значений параметров в стандартном методе ЛКАО, определяемых из различных данных. 431.
- Милевская И. С., см. Хачкурузов Г. А.
- Минаев А. И., см. Богданов Г. А.
- , Петрова Г. Л. Исследование кинетики каталитического разложения  $H_2O_2$  солями хрома и кальция. 1512.
- Минаржова И., см. Смишек М.
- Миненко В. И., Петров С. М., Иванова Н. С. О поведении платинового электрода в расплавах силикатов. 1534.

- Мирский Я. В., Митрофанов М. Г. Разделение углеводородных смесей при помощи молекулярного сита. (Методы и техника физико-химического исследования). 460.
- Мискиджян С. П., см. Козленко Ф. П.
- Мисюк Э. Г., см. Давтян О. К.
- Митрофанов М. Г., см. Мирский Я. В.
- Михайловский Ю. Н., см. Голубев А. И.
- , см. Томапов Н. Д.
- Михеев В. В., см. Когарко С. М.
- Моисеев В. В., см. Матерова Е. А.
- Молин Ю. Н., см. Шарпаты В. А.
- Молодов А. И., см. Лосев В. В.
- Молоткова Е. Н., см. Ротинян А. Л.
- Морачевский А. Г., Колбина В. Н. Смещение состава азеотропов при изменении температуры и давления в бинарных системах толуол—предельные спирты. 1694.
- Морачевский А. Г., Чэн Чжин-дин. Равновесие жидкость—пар в тройной системе бензол—циклогексан—*n*-пропиловый спирт и термодинамическая проверка данных. 2335.
- Мохнаткин М. П. О форме фазовых линий в связи со скачками термодинамических величин. (Письмо в редакцию).
- Мочарников Р. Ф. Высокотемпературное окисление циркония в состояниях наклепа и кристаллизации. 112.
- Музыкантов В. С., см. Поповский В. В.
- Мурин А. Н. К теории жидкостной термодиффузионной делительной колонки. 517.
- Мурин В. В., см. Ганиченко Л. Г.
- Мусихин В. И., Есин О. А., Ленинских Б. М. О применении твердых электролитов при измерениях э. д. с. № 12.
- Муттик Г. Г., см. Киселев А. В.
- Мягкова А. Р., см. Путилова И. Н.
- Мямлин В. А. Оценка поверхностной проводимости контакта германий—электролит. (Письмо в редакцию). 2166.
- Нагаев Э. Л. О хемосорбции атомов с участием электронов проводимости кристалла. 2376.
- , Хемосорбция на не вполне полярных кристаллах. 327.
- Найдич Ю. В., Еременко В. Н., Фесенко В. В., Василю М. И., Кириченко Л. Ф. Температурная зависимость поверхностного натяжения жидкой меди. (Письмо в редакцию). 694.
- Налбандян А. Б., см. Горбань Н. И.
- , см. Кармилова Л. В.
- , см. Соколова Н. А.
- Нассонов П. М. Изотермы адсорбции и кинетика сорбции и десорбции газов на поднородных поверхностях. 118.
- Натансон Г. Л., Ушакова Е. Н. Критика некоторых работ по теории фильтрации аэрозолей. (Дискуссия). 463.
- Невзоров Б. А. Об электропереносе кислорода в жидком натрии. 620.
- Нейман М. Б., Феклисов Г. И. Кинетический метод применения меченых атомов для исследования механизма сложных химических и биохимических процессов. X. О константе скорости реакции ацетильного радикала с молекулярным кислородом. 1064.
- Некрасов Л. И., см. Скороходов И. И.
- , Скороходов И. И., Кобозев Н. И. О природе перекисно-радикальных конденсатов. (Дискуссия). 691.
- Нестеров О. В., Евдокимов В. Б. Изучение дисперсности катализаторов термомагнитным методом. Дисперсность никеля, адсорбированного на угле. 376.
- Ниженко В. И., см. Еременко В. Н.
- Никашина В. А., см. Словохотова Н. А.
- Никеров А. Э., см. Шишочкин В. П.
- Никитин Ю. С., см. Васильева В. С.
- Николаев П. Н., Тимофеев Г. П. Приспособление для одновременного включения секундомера и электрического тока. (Методы и техника физико-химического исследования). 1860.
- Николаева-Федорович Н. В., см. Дамаскин Б. Б.
- , см. Петрий О. А.
- , Петрий О. А. О механизме электрохимического восстановления галогенных комплексов платины на ртутном капиллярном электроде. 1270.
- Никонов Б. П., Отмахова Н. Г. Испарение халькогенидов щелочноземельных металлов. 1494.
- Никулин В. Н. Катодное восстановление кислорода в зависимости от ориентации и структуры кристаллитов электрода. V. Восстановление кислорода на различных гранях монокристалла серебра. 84.
- , Замурагин П. В. Влияние структуры и кристаллографической характеристики электродов на электровосстановление швинговой кислоты. 287.
- , Цыпин М. З. Катодное восстановление плавцеловой кислоты в зависимости от структуры и кристаллографической характеристики свинцового электрода. 58.
- Никурашина Н. И., см. Мерцлин Р. В.
- Нурмухаметов Р. Н., Шигорин Д. Н. О природе спектров люминесценции антрахинона и его  $\beta$ -производных в замороженных растворах. 72.
- Обухова Е. М., см. Луцкий А. Е.
- Овчинникова Е. Н., см. Давтян О. К.
- , Давтян О. К. Исследование механизма окисления, гидрирования и электрохимического горения на твердых катализаторах. IV. О низкотемпературном окислении  $SO_2$  на платине. 1907.
- Огарев В. А., см. Крылова И. В.
- Одынец Л. Л. К вопросу о выпрямлении на границе контактных мембран. (Дискуссия). 1372.
- Озиранер С. Н., см. Газиев Г. А.
- Окс Н. А., см. Коровкин К. Н.
- Орехов В. Д., см. Проскурин М. А.
- Орлов А. Н., Фишман С. Н. К теории расщепления неоднородной поверхности твердого тела. 1529.



- Ормонт Б. Ф., см. Желанкин В. И.
- , Валентность элементов в соединениях и энергии атомизации простых веществ. (Краткое сообщение). № 12.
- Осипов А. И. О колебательной релаксации двухатомных молекул. 1524.
- Отмахова Н. Г., см. Никонов Б. П.
- Оше А. И., Багодский В. С. О механизме катодного восстановления фазовых слоев окиси цинка на цинковом электроде. (Письмо в редакцию). 1641.
- Павлова Н. А., см. Усачев Д. Н.
- Павлуцкая Т. И., см. Розенфельд И. Л.
- Палатник Л. С., Куропятник В. Б. Исследование межфазного поверхностного натяжения в тройных жидких системах анилин — *n*-гептан — хлороформ и анилин — *n*-гептан — хлорбензол. (Краткое сообщение). 2111.
- Пальгуйев С. Ф., см. Юпина Л. Д.
- Пальм У. В., Паст В. Э., Резбен В. А. Установка для измерения спада катодного потенциала после прекращения поляризации. (Методы и техника физико-химического исследования). 1136.
- Панасюк Г. П., см. Данчевская М. Н.
- Панкратов А. В., Бобрышева Л. А. К вопросу о механизме реакции разложения жидкого озона. 969.
- Пансевич-Коляда В. И., см. Гуринович И. Ф.
- Панченко Г. М., см. Коровкин В. К.
- , см. Кузнецова В. М.
- , см. Макаров А. В.
- , см. Семиохин И. А.
- , Макаров А. В., Печалин Л. И. Разделение изотопов бора методом химического обмена. IV. Комплексное соединение трехфтористого бора с фенетолом. (Краткое сообщение). 2110.
- , Романов Г. В. Разделение изотопов бора методом химического обмена. III. Получение концентрата  $B^{11}F_3$ . 1315.
- , Печалин Л. И. Определение однократных коэффициентов разделения изотопов серы. Комплексные соединения  $SO_2$ . (Письмо в редакцию). 1643.
- Папулов Ю. Г., Татевский В. М. Об энергиях образования и потенциальных барьерах внутреннего вращения в *X*-замещенных алканах. 2695.
- , —. О потенциальных барьерах внутреннего вращения в алканах. 1586.
- Паст В. Э., см. Пальм У. В.
- Пашков А. Б., см. Чернева Е. П.
- Перельман Ф. М., см. Верховская А. К.
- Переслени Е. М., см. Шейнкер Ю. Н.
- Петрий О. А., см. Дамаскина Б. Б.
- , см. Николаева-Федорович Н. В.
- , Николаева-Федорович Н. В. Изучение механизма восстановления аниона  $Fe(CN)_6^-$  на капельном ртутном электроде. 1999.
- Петров В. А., см. Мердлин Р. В.
- Петров В. М., см. Богрман В. А.
- Петров С. М., см. Миненко В. И.
- Петрова Г. Л., см. Минаев А. И.
- , см. Богданов Г. А.
- Петрова Р. С., см. Васильева В. С.
- Петросян В. И., см. Степухович А. Д.
- Петухов В. А., см. Шорыгин П. П.
- Персианцева В. П., см. Розенфельд И. Л.
- Печалин Л. И., см. Панченко Г. М.
- Печерская Ю. И., см. Маркевич А. М.
- , см. Роде Т. В.
- Пикаева В. А., Эмануэль Н. М. Кинетика и механизм окисления дифенилэтана в жидкой фазе. 812.
- Пидхелатури Е. Н., см. Семиохин И. А.
- , Семиохин И. А., Кобзев Н. И. Взаимодействие водорода с кислородом в тихом электрическом разряде. II. Влияние удельной энергии и продолжительности опыта. (Краткое сообщение). 2383.
- Плахов В. А., см. Контыг В. А.
- Плесков Ю. В. Кинетика реакций восстановления на германиевом электроде. № 11.
- , Участие свободных и валентных электронов в реакциях восстановления на германиевом электроде. № 11.
- Плиев Т. Н. Дипольные моменты и конформационные равновесия  $\alpha$ -галогеноциклопексанов. (Краткое сообщение). 2144.
- Подобаев Н. И., Балежи С. А., Романов В. В. Влияние некоторых ингибиторов на коррозионное растрескивание стали IX8N9 в 42%-ном растворе  $MgCl_2$ . 748.
- Полищук Ю. Н., см. Давтян О. К.
- Полотюк В. Я., см. Добровольский С. В.
- Полтева М. Н., см. Розенфельд И. Л.
- Полторак В. А. Кинетика крекинга пропана в присутствии добавок кислорода. II. Старение и активации поверхности сосуда. 284.
- , Воеводский В. В. Кинетика крекинга пропана в присутствии добавок кислорода. I. Зависимость от обработки поверхности сосуда  $H_2$ . 176.
- Полунина Г. П., см. Ковба Л. М.
- Полуэктов В. А., Пшежецкий С. Я., Чередиенко В. М. Критические условия воспламенения бутана с кислородом и влияние на них поверхности. 389.
- Поминов И. С. О поглощении спирто-водного раствора иона  $Cu^{2+}$ . (Письмо в редакцию). 2392.
- Пономарев В. В.  $\Delta H$  реакции образования пептидной связи. (Письмо в редакцию). 1389.
- , Алексеева Т. А. Массивный микрокалориметр для определения теплот горения. (Методы и техника физико-химического исследования). 1629.
- Поп М., см. Попович С.
- Попков А. П., см. Ваграмян А. Т.
- , см. Кузнецова В. Н.
- , см. Лапатухин В. С.
- Попова О. С., см. Санжаровский А. Т.
- Попова П. П., см. Андреев К. К.
- Попова Т. И., Кабанов Б. Н. Анодное поведение железа в растворе щелочи в присутствии анионов. 1295.
- Попович С., Поп М. Реохор групп. 48.
- Поповская Н. П., см. Проценко П. И.
- Поповский В. В., Борсков Г. К., Музыкантов В. С. Исследование механизма окисления водорода на окиси-записи кобальта при помощи изотопа кислорода  $O^{18}$ . 192.



- Тосицелова Т. А., Кобозев Н. И., Еремин Е. Н. Каталитический синтез перекиси водорода из элементов на палладии. I. Условия получения перекиси водорода. 298.
- , Каталитический синтез перекиси водорода из элементов на палладии. II. Активные центры палладия при синтезе  $H_2O_2$ . 535.
- , Каталитический синтез перекиси водорода из элементов на палладии. III. Активные центры каталитического распада перекиси водорода на палладии. 1192.
- Похил П. Ф., Мальцев В. М., Лукашенин Г. В. Установка для измерения температурного профиля факела пламени пороха. (Методы и техника физико-химического исследования). 1142.
- Почекаева Т. И. Каталитическое и электролитическое гидрирование органических соединений на платине. II. Кривые заряджения платинированной платины в присутствии алифатического спирта. 1606.
- Пресняков А. А., Горбань Ю. А., Червякова В. В. О диаграмме состояния Al—Zn. 1289.
- Прозоровский Е. А., см. Юнгман В. С.
- Проскурянин М. А., Орехов В. Д., Черноба А. И. Превращение растворенных веществ при радиоллизе водных растворов. 920.
- Прастиков М. Е., Левин А. И., Кочергин В. П. Исследование анодного поведения диэлектрика и олова в щелочных электролитах. 420.
- Прохоренко В. К., см. Фишер И. З.
- Прохоров В. А., см. Григал В. П.
- Прохорова И. К., Богданов Г. А. Исследование первольфрамовых стронция. II. 2177.
- Пронченко П. И., Поповская Н. П. Электропроводность расплавов некоторых нитратов и их смесей. 867.
- Пугачевич П. П., см. Лазарев В. Б.
- , Прибор для измерения поверхностного натяжения расплавов методом максимального давления в газовом пузырьке. (Методы и техника физико-химического исследования). 212.
- , Лазарев В. Б. Экспериментальное изучение поверхностного натяжения металлических растворов. III. Поверхностные явления в тройных металлических растворах Hg—Cd—K и Hg—Cd—Cs при 22°. 530.
- Путилова И. Н., Мягкова А. Р. Продукты коррозии свинца в углеводородных растворах карбоновых кислот. 1994.
- Пшежецкий С. Я., см. Дмитриев М. Т.
- , см. Ермакова С. К.
- , см. Полуэктов В. А.
- Пшеничников Е. А. К вычислению поправки на туннельный эффект в химических реакциях. (Письмо в редакцию). 2396.
- Рагимова А. М., см. Березин И. В.
- Радушкевич Л. К вопросу о современном состоянии теории фильтрации аэрозолей. (Дискуссия). 467.
- , Новый метод определения эффективности осаждения аэрозолей из потока на неподвижном цилиндре. (Методы и техника физико-химического исследования). 1870.
- , Леонтьев Е. А., Колганов В. А. Полуавтоматическая установка для получения гистотграмм распределения частиц по размерам в дисперсных системах. (Методы и техника физико-химического исследования). 1153.
- Раков А. А., Веселовский В. П. Электрохимическое восстановление озона на различных металлах. 2297.
- Рамбиди Н. Г., Акишин П. А., Засорин Е. З. Электронографическое исследование строения молекулы тетрабромид урана в парах. (Письмо в редакцию). 1171.
- Раудсепп И. Я. Прибор для регистрации дифференциальным методом изменений в электропроводности при полимерном анализе. (Методы и техника физико-химического исследования). 665.
- Ребане Т. К. О влиянии степени комплаентности молекулы на признаки сопряжения  $\pi$ -электронов. 1681.
- Резницкий Л. А. Приближенный метод расчета теплоты образования неорганических соединений. 1853.
- Резухина Т. Н., см. Кузнецов Ф. А.
- , Лаврентьев В. И., Левицкий В. А., Кузнецов Ф. А. Определение термодинамических функций кислородсодержащих солей методом э. д. с. (Методы и техника физико-химического исследования). 1367.
- , Левицкий В. А., Казмирова Н. Н. Термодинамические свойства молибдата (IV) стронция. (Краткое сообщение). № 11.
- Рекашева Т. Н. Исследование молекулы нитробензола на основе модели свободных электронов. 638.
- Реутов О. А., Соколина Т. А., Калявина В. А. Реакция изотопного обмена бензилмеркуробромид с бромной ртутью, меченой  $Hg^{203}$ .
- , Ху Хун-вен, Белецкая И. П., Смолина Т. А. Изучение кинетики изотопного обмена этилового эфира  $\alpha$ -броммеркурифенилуксусной кислоты с дифенилмеркуробромидом, меченым  $Hg^{203}$ . № 11.
- Реэбен В. А., см. Пальм У. В.
- , Электронный процентметр для измерения и записи величин изменяющихся сопротивлений  $z = r + jx$  или проводимостей  $y = d + jb$  электролитов и полупроводников. (Методы и техника физико-химического исследования). 934.
- Ржевская Е. В., см. Дмитриев В. А.
- Ривкинд А. И. Парамагнитный резонанс в растворах комплексных солей меди и частота брэгговского вращения комплексов. 2099.
- Роговая И. А., Каганер М. Г. Сжимаемость аргона при низких температурах и давлениях до 200 атм. (Краткое сообщение). 2135.
- Роде В. Е., см. Роде Т. В.
- Роде Т. В., Казанский В. Б., Печерская

- Ю И. Изучение окислов хрома методом электронного парамагнитного резонанса. 2370.
- , Роде В. Е. К вопросу о ферромагнетизме окислов хрома. № 11.
- Родигина Э. Н., Гомельский К. З., Лукина В. Ф. Теплосодержание и теплоемкость желтой окиси свинца при высоких температурах. 1799.
- , —. Теплосодержание окислов берилля и лития при высоких температурах. 1828.
- Родина А. А. Поглощение дейтерия алюминиевыми катодами в газовом разряде. 1657.
- , Проникновение ионов дейтерия в цирконий в условиях газового разряда. 1661.
- Розенталь К. И., Веселовский В. И. Изучение механизма электрохимического выделения кислорода на серебряном электроде с помощью изотопа кислорода  $O^{18}$ . 2670.
- , —. Кинетика электрохимических реакций окисления и восстановления  $H_2$ ,  $O_2$  и гремучего газа на Au-электроде в растворе 1N  $H_2SO_4$ . 2481.
- , —. Кинетика электрохимических реакций окисления и восстановления  $H_2$ ,  $O_2$  и гремучего газа на платиновом электроде в растворах электролитов. 2256.
- Розенфельд И. Л., Максимчук В. П. О пассивирующих свойствах анионов. № 11.
- , —. Пассивность нержавеющей сплавов в растворах хлоридов. 1832.
- , Маршаков И. К. О механизме линейно-избирательной коррозии. 1265.
- , Павлуцкая Т. И. Распределение плотности тока по поверхности локальных элементов, покрытых тонкими слоями электролитов. 1307.
- , Полтева М. Н., Персманцева В. П. Исследование физико-химических свойств летучего ингибитора коррозии дидиклоксиламминитрита. 1474.
- Розенцвейг С. А., Шербакова З. В. Влияние серы на железный электрод в растворе щелочи. № 11.
- Розин К. М., см. Вигдорович В. Н.
- Романов Г. В., см. Панченков Г. М.
- Романов В. В., см. Подобаев Н. И.
- Романовский Б. В. Уравнения кинетики реакции, протекающей в потоке, для случая внешнEDIффузионной области. 1040.
- Ронжин М. Н., см. Коровин Н. В.
- Росынов С. П., см. Шведов В. П.
- Ротинян А. Л. О зависимости между суммарной и парциальными поляризационными кривыми при катодном образовании сплава. 610.
- , Молоткова Е. Н. Катодная поляризация при совместном разряде ионов железа, кобальта и водорода. 158.
- Ротт Л. А. Применение обобщенных функций в термодинамике бесконечно разбавленных растворов. 2095.
- Рошункин В. П., см. Шорыгин П. П.
- Ртищева Н. П., см. Юнгман В. С.
- Рулин В. Я., см. Ярым-Агаев Н. Л.
- Русакова В. Н., см. Дракин С. И.
- Руцков А. П. О сравнительной оценке лнотропного действия ионов на свойствах водных растворов электролитов. 3.
- Рыбкин Ю. Ф., Шевченко Н. Ф., Измайлов Н. А. Электрометрическая установка с динамическим конденсатором для измерения контактных разностей потенциалов. (Методы и техника физико-химического исследования). 220.
- Рыжков Е. М., Сухотин А. М. Об ассоциации ионов в растворах. VIII. Температурная зависимость констант диссоциации. 1321.
- Сабинин А. А., см. Герасимов В. В.
- Сабурова Д. Н., см. Сухотин А. М.
- Савинов И. М., см. Кацмановский В. И.
- Савич А. В., Шальнов М. И. Действие персульфата натрия на пиримидиновые основания. № 11.
- Савич И. А., см. Траплина Е. П.
- Савостин В. А., см. Ваграмян А. Т.
- Савчик Д. В., см. Гусин Н. П.
- Самарцев А. Г., Андреева Н. В. Исследование процесса образования осадков «черного никеля». 892.
- Самойлович В. Г., Филиппов Ю. В. Электрохимическая теория озонаторов. VIII. Влияние частоты на электрические характеристики озонаторов. 201.
- Самсонов Г. В., см. Косолапова Т. Я.
- , Антонова М. М. О метастабильной гидридной фазе в системе ниобий — водород. 900.
- Санжаровский А. Т. Влияние добавки SO на электролиз и свойства осадков марганца. 20.
- , Попова О. С. Исследование внутренних напряжений, возникающих при катодном наводороживании металлов. (Методы и техника физико-химического исследования). № 11.
- Сараджев Л. В., см. Дмитриев М. Т.
- Свердлин А. С., см. Годиев И. Н.
- Селиванова Н. М., Шнейдер В. А. Физико-химические свойства селенатов. X. Теплота образования селената берилля из элементов. 574.
- Семенченко В. К. О предпереходных явлениях при фазовых переходах. (Письмо в редакцию). 2398.
- , Термодинамика критических и закритических явлений в растворах. № 11.
- , Архангельский К. В. Диэлектрическая проницаемость и потери в критической области расслаивания двойных жидких систем. 927.
- Семеновская Т. Д., см. Августу Л. Т.
- Семерикова И. А., Алабышев А. Ф. Плотность некоторых расплавов системы KF-HF. (Краткое сообщение). № 12.
- Семихонин И. А., см. Коровкин В. К.
- , см. Пицхелаури Е. Н.
- , Кобозев Н. И., Пицхелаури Е. Н. Взаимодействие водорода с кислородом в тихом электрическом разряде. IV. Влияние повышенного давления. (Краткое сообщение). № 12.
- , —, —. Физико-химическое исследование электросинтеза концентрированной перекиси водорода из элементов. V. Кинетический анализ электросинтеза. № 12.

- , Коровкин В. К., Панченков Г. М., Жуй Ши-чжуан. Разделение изотопов кислорода обменом  $\text{CO}_2$  —  $\text{H}_2\text{O}$  в электрическом разряде. (Письмо в редакцию). 1881.
- , Пицхелаури Е. Н., Кобозев Н. И., Спицкоков В. Г. Взаимодействие водорода с кислородом в тихом электрическом разряде. III. Влияние состава газовой смеси и материала электродов. (Краткое сообщение). № 11.
- Сенянин М. М., см. Словохотова Н. А.
- Сергеева Т. Н., см. Дракин С. И.
- Серпинский В. В., см. Беринг Б. П.
- Симанов Ю. П., см. Ковба Л. М.
- Спицкоков В. Г., см. Семпохин И. А.
- Скарре О. К., Терешкевич М. О. Изучение влияния природы катодона на подвижности атомов кислорода в аноне в водных растворах. II. 417.
- , —, Юдасина А. Г. Изучение подвижности атомов водорода в монокарбонных кислотах. 558.
- Скорик А. И., Бодырев В. В. Установка для изучения кинетики термического разложения твердых веществ в момент облучения. (Методы и техника физико-химического исследования). 1370.
- Скорыходов Н. И., см. Некрасов Л. И.
- , Некрасов Л. И., Кобозев Н. И. К вопросу о высшей перекиси водорода и замороженных радикалах. V. Исследование процесса разложения перекисно-радикальных конденсатов термографическим методом. 2025.
- , —, Макарова Е. И. К вопросу о высшей перекиси водорода и замороженных радикалах. III. Кинетика разложения перекисно-радикального конденсата, образующегося из диссоциированных паров воды. 905.
- , —, Филонова А. Д. Изучение реакции образования гидразина при диссоциации аммиака в тлеющем электрическом разряде. 1026.
- Скрипов В. П., Кукушкин В. И. Прибор для наблюдения предельного перегрева жидкости. (Методы и техника физико-химического исследования). № 12.
- Скуратов С. М., см. Козина М. П.
- , см. Колесов В. П.
- , Колесов В. П. К вопросу о стандартных энтальпиях образования галлоидо-замещенных метана. (Дискуссия). 1156.
- , —. Первая всесоюзная конференция по калориметрии. (Хроника). 1896.
- Словохотова Н. А., Никашина В. А., Сенянин М. М. Исследование некоторых физико-химических свойств катионита КУ-2 методом инфракрасной спектроскопии. (Краткое сообщение). 2387.
- Смилга В. П., см. Дерягин Б. В.
- Смирнов Б. А. Влияние условий опыта на переход бинарной расслаивающейся смеси через критическую область. 2249.
- , О характере перехода бинарной расслаивающейся смеси через критическую область. II. № 11.
- Смирнов Л. П., см. Дубовицкий Ф. И.
- Смирнов Н. Я., см. Калмановский В. И.
- Смирнова Г. В., см. Сухотин А. М.
- Смишек М., Черны С., Минаржова И. Полуавтоматизация измерения на объемной адсорбционной установке. (Методы и техника физико-химического исследования). 939.
- Смолина Т. А., см. Реутов О. А.
- Соколова Т. А., см. Реутов О. А.
- Соколов Н. Д., см. Ветчинкин С. И.
- Соколова Н. А., Маркевич А. М., Налбандян А. Б. Иницирующая стадия в реакции окисления ацетальдегида. 850.
- Соловкин А. С. Гидратация и коэффициенты активности ионов. 2123.
- Соснина И. Е., см. Козина М. П.
- Сотников В. С., Белановский А. С. Адсорбция поверхностью германия ионов некоторых металлов и воды. 509.
- Спиро Н. С. О вычислении совместной растворимости солей. 2363.
- Спицын Викт. И., см. Ковба Л. М.
- Стадник П. М., Фендик В. П. Влияние температуры закали на выход формальдегида при окислении метанола на серебряном катализаторе. 1425.
- Станкевич И. В., см. Бочвар Д. А.
- Старостенко Е. П., Старостенко Н. Ф. О новом методе электрохимического восстановления на ртутном катоде. (Письмо в редакцию). 1168.
- Старостенко Н. Ф., см. Старостенко Е. П.
- Стаханова М. С., Василев В. А. Активность воды в трехкомпонентных растворах хлоридов щелочных металлов. 1839.
- Степанов А. В., см. Шведов В. П.
- Степухович А. Д., Косырева Р. В., Петросян В. И. Кинетика и механизм распада углеводородов. Механизм термического крекинга бутанов. 1331.
- , —, —. Кинетика и механизм распада углеводородов. I. Механизм термического крекинга пропана. 600.
- , Лапшова Н. И., Ефимова Т. Д. Влияние химического строения растворителя на кинетику и механизм реакций Меншуткина. № 11.
- , Улещкий В. А. Стерические факторы реакций рекомбинации, диспропорционирования радикалов и образования их из молекул. № 11.
- Стрельникова Ж. В., Тросман Э. А., Лебедев В. П. Каталитическая активность платины, нанесенной на окись кадмия. 1327.
- Стромберг А. Г., Брайнна Х. З. К теории спада тока при потенциале нулевого заряда. 2016.
- , Каргушинская А. И. Полярографическое определение состава непосредственно участвующих в электродном процессе, и преобладающих в растворе комплексов, а также вычисление тока обмена равновесного потенциала в неорганических окислительно-восстановительных системах. 1058.
- Струнин В. А., см. Дубовицкий Ф. И.
- Ступин Д. Ю., см. Каров Л. Л.
- Сычев В. В. Обобщение уравнения Планка — Гиббса на калорические поверхностные состояния. (Письмо в редакцию). 1638.
- Сусанов Е. Я. Условия термодинамической



- инвариантности процесса ректификации. 999.
- Сутягина А. А., Горбунова К. М. Исследование процесса электрокристаллизации некоторых металлов в присутствии добавок поверхностноактивных веществ, содержащих серу. I. Влияние условий электролиза на количество примесей в осадках цинка и механизм их включения. 1769.
- , —. Исследование процесса электрокристаллизации некоторых металлов в присутствии поверхностноактивных добавок, содержащих серу. 2. Влияние условий электролиза на количество примесей в осадках никеля и определяемые ими свойства. № 11.
- Сухорухов Б. И., Финкельштейн А. И., Зильберман Е. Н., Куликова А. Е., Ганина В. И. Спектроскопическое исследование молекулярного строения солинокислых солей амидов карбоновых кислот. 1600.
- Сухотин А. М., см. Рыжков Е. М.
- , см. Сухотина Г. Г.
- , Сабурова Д. Н., Смирнова Г. В. Об ассоциации ионов в растворах V. Числа переноса LiCl и LiI в смешанных растворителях. 711.
- Сухотина Г. Г., Сухотин А. М. Об ассоциации ионов в растворах. VII. Особенности движения ионов в растворах ассоциированных электролитов. 41.
- Тагиева М. М., Киселев В. Ф. Исследование воздействия  $\gamma$ -излучения на свойства поверхности кремнезема. (Письмо в редакцию). 1381.
- Тарасевич М. Р., см. Кудрявцев Н. Т.
- Татевский В. М. Отношения между различными аспектами феноменологической теории связи свойств и строения молекул. 2090.
- , см. Папулов Ю. Г.
- , см. Яровой С. С.
- Татевский В. М., Яровой С. С. Расчет физико-химических свойств высших алканов. № 11.
- Темкин М. И., см. Апельбаум Л. О.
- Темкин О. Н., см. Флид Р. М.
- Теренин А. Н. Александр Георгиевич Самарцев. (К 60-летию со дня рождения). 1651.
- Терешкевич М. О., см. Скарре О. К.
- Терешкин И. А., см. Андреев К. К.
- , см. Глазкова А. П.
- Терциловский Н. Н., см. Кочергин С. М.
- Тетени П. см. Баландия А. А.
- Тимофеев Г. П., см. Николаев П. Н.
- Тимофеевичева О. А. Двойной газовый прибор для измерения поверхностного натяжения жидкостей. (Методы и техника физико-химического исследования). 1140.
- Титова В. А., см. Ярым-Агаев Н. Л.
- Ткач Ю. А., см. Давтян О. К.
- , Давтян О. К. Исследование механизма окисления, гидрирования и электрохимического горения на твердых катализаторах. № 12.
- Тодес О. М., см. Брежнева Н. Е.
- Толмачева Ю. А., Давыдов А. Т. Исследование обмена одновалентных ионов на анионите Н — О в динамических условиях при различных скоростях потока. 2052.
- Томаш Я., см. Винтайкин Е. З.
- Томашов Н. Д., см. Заливалов Ф. П.
- , Михайловский Ю. Н., Леонов В. В. Механизм электрохимической коррозии металлов под изоляционными покрытиями. I. Кинетика разрушения изоляционных покрытий на металлах в электролитах. 367.
- , —. Механизм электрохимической коррозии металлов под изоляционными покрытиями. II. Кинетика катодных процессов при коррозии металлов под изоляционными покрытиями. 588.
- , —. Механизм электрохимической коррозии металлов под изоляционными покрытиями. III. Исследование работы микрокоррозионных пар, образующихся при частичной изоляции поверхности металла тонкими защитными пленками. 736.
- , Чернова Г. П., Альтовский Р. М. Исследование механизма электрохимической коррозии титана. III. Коррозионное и электрохимическое поведение титана и сплавов титана с платиной и палладием в растворах серной и соляной кислот. 1068.
- Тракина Е. П., Зеленцов В. В., Савич И. А., Былына Э. А., Евдокимов В. Б. Магнитная восприимчивость внутрикислеческих соединений двухвалентных меди, никеля и кобальта с основаниями Манниха. (Письмо в редакцию). 960.
- Трапезникова О. Н., Феофанова Е. И. О повороте бензольных колец в полистироле при низких температурах. 1114.
- Трачук С. В. Исследование электровосстановления кислорода на пористых катодах из металлов подгруппы хрома. 102.
- Тросман Э. А., см. Стрельникова Ж. В.
- Тудупов В. А. Гомогенное каталитическое гидрирование олефиновых соединений. (Дискуссия). 1874.
- Тунин М. С., Шахпаровов М. И. Исследование гиперкустических и ультракустических свойств растворов пиридин — бензол. (Краткое сообщение). № 12.
- Тунницкий Н. Н., см. Чернова Е. П.
- , О флюктуациях времени пребывания блуждающей частицы в определенной области. (Письмо в редакцию). 2394.
- Турова Н. Я. Прибор для определения электропроводности неводных растворов. (Методы и техника физико-химического исследования). 1634.
- Турова-Поляк М. Е., см. Козина М. П.
- Турьян Я. И., см., Лубяницкий И. Я.
- , Гершкович И. А. Влияние концентрации и природы щелочи на кислородное перенапряжение на кобальтовом аноде. (Письмо в редакцию). 1879.
- Тшебятовский В., Кубицкая Г. К. вопросу



- о существовании сверхпарамагнетизма в разбавленных слоях металлов. (Дискуссия). 682.
- Тюкина М. Н., см. Заливалов Ф. П.
- Тюреев И. Я., см. Колобихин В. А.
- Уваров Л. А., см. Ваграмян А. Т.
- , см. Кузнецова В. Н.
- Ушце Е. А., Букун Н. Г. Фарадеевский импеданс свинца в расплавленных хлоридах. № 12.
- Улицкий В. А., см. Степухович А. Д.
- Урбах Ю. В. К задаче о максимальном выходе конечных продуктов гомогенной газовой реакции. (Письмо в редакцию). 1379.
- , Некоторые вопросы теории химических равновесий. 31.
- Усачев Д. Н., см. Ваграмян А. Т.
- , Павлова Н. А. О механизме электролитического получения сплавов хрома с другими металлами. (Краткое сообщение). 2142.
- Усиков С. В. Метод определения проводимости и диэлектрической проницаемости жидкостей бесконтактным способом. 1489.
- Утлянская Э. З. Спектр протонного магнитного резонанса пентаэтанодифероцена. (Краткое сообщение). № 11.
- Ушакова Е. Н., см. Натансон Г. Л.
- Фаличева А. И., Цыфанова Р. И. Исследование скорости анодного растворения никеля в азотной кислоте. 350.
- Фатеева Н. С., Гришко А. Н. Окисление азота в дуговом разряде под давлением. № 11.
- Федоров Г. Г., см. Зарифьянц Ю. А.
- Фейшек Я., см. Зельвенский Я. Д.
- Феклинов Г. И., см. Нейман М. Б.
- Фельдштейн Л. С., см. Казакова В. М.
- Фенциг В. П., см. Стадник П. М.
- Феофанова Е. И., см. Трапезникова О. Н.
- Фесенко В. В. Об измерении поверхностного натяжения жидкостей методом максимального давления в газовом пузырьке. 707.
- , см. Найдич Ю. В.
- , Еременко В. Н., Василиу М. И. Исследование поверхностного натяжения жидких металлических растворов. II. Поверхностное натяжение сплавов системы никель — медь. 1750.
- Фикс В. Б., см. Каймаков Е. А.
- Фикс М. М., см. Калмановский В. И.
- Филатов И. Г. Краткий справочник физико-химических величин. (Рецензия). 1892.
- Филиппов Ю. В., Вендильо В. П. Электролиз озона. II. Синтез озона из смеси кислорода с аргоном. 624.
- , Емельянов Ю. М. Электролиз озона. I. Кинетика синтеза озона в потоке. 4.
- , Кобзев Н. И. Электролиз озона. III. Влияние температуры электродов озонатора на синтез озона.
- , см. Самойлович В. Г.
- Филиппова Е. И., см. Бугай П. М.
- Филонова А. Д., см. Сорокоходов И. И.
- Финкельштейн А. И. Определение порядка химической связи по межуатомным расстояниям. II. Связи C — N и C — O. (Краткое сообщение). № 12.
- , см. Сухоруков Б. И.
- Фирсов В. Г., Эршлер Б. В. Растворы водных растворов сульфата урана (IV) и железа (II) при повышенных температурах. (Письмо в редакцию). 1887.
- Фишер И. З., Зайцева А. М., Прохоренко В. К. К статистической термодинамике системы точечных электрических зарядов. (Письмо в редакцию). 1877.
- Фишман С. Н., см. Орлов А. Н.
- Флид Р. М., Темкин О. Н. Кинетика и механизм каталитических превращений ацетилена. V. Некоторые вопросы подбора катализаторов для жидкофазной гидратации ацетилена. 452.
- Флис И. Е., Быняева М. Е. О зависимости окислительных потенциалов от pH в растворах перманганата, хлората, бихромата — хромата и перекиси водорода. 1003.
- Фокина Е. А., см. Крылов О. В.
- Фомин В. Г., Машовец В. П. Исследование системы с биполярными электродами в виде комплекса круговых цилиндров. 803.
- Фрейдлин, Л. Х., Борунов М. В. и Крылов Р. Д. О взаимодействии NiO с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в атмосфере паров воды и влияние последних на свойства никель-глиноземного катализатора. 2458.
- Фомичев Е. Н., см. Красовицкая Р. М.
- Фролов А. Ф., Логникова М. А., Киселева М. М. Давление насыщенного пара и равновесие жидкость — пар в системе 2-метил-5-винилпиридин и 2-метил-5-этилпиридин. 1784.
- Фрумкин А. Н. Энергия гидратации ионов и «эффект выталкивания». (Письмо в редакцию) 2163.
- Хабибуллин Б. М., см. Валиев К. А.
- Харин А. Н., см. Катаева Н. А.
- Харитонов В. В., см. Денисов Е. Т.
- Хархаров А. А., Иванова Н. В. Крашение синтетических волокон. Спектральное изучение характера взаимодействия простейших амнио-азокрасителей с полиамидными волокнами. 15.
- Хачкурузов Г. А., Милевская И. С. К вычислению термодинамических функций многоатомных газов с жесткими молекулами. II. Нелинейные симметричные молекулы ХУ<sub>2</sub>. 142.
- Хейфец В. Л., см. Зиновьев В. А.
- , см. Шейнин А. Б.
- Ходеев Ю. С., см. Акишин П. А.
- Ходеева С. М. Фазовые равновесия и объемные соотношения в системе ацетилен — аммиак при низких температурах. 629.
- , см. Лебедева Е. С.
- Холлер В. А., см. Герасимов Я. И.
- Холпанов Л. П. К теории электролиза в условиях сочетания химической и кон-

- центрационной поляризации (распределение потенциала в диффузионном слое). (Краткое сообщение). № 12.
- К теории электролиза на вращающемся дисковом электроде. 1538.
- К теории электролиза на вращающемся дисковом электроде в условиях сочетания концентрационной и химической поляризации. 1567.
- Теория электролиза на пластинчатом электроде при сочетании концентрационной и химической поляризации в условиях естественной конвекции. II. 2223.
- Теория электролиза на пластинчатом электроде при сочетании химической и концентрационной поляризации в условиях вынужденной конвекции. 1975.
- Хомченко Г. П., см. Герасимов Я. И.
- Ху Хун-вен, см. Реутов О. А.
- Цветаев А. А., см. Алексеев Л. А.
- Цветаев А. А., Глазунов М. П., Киселев В. А., Алексеев А. А., Чужко Р. К. Определение энергий активации испарения с различных граней монокристалла цинка. (Краткое сообщение). № 12.
- Цепалов В. Ф. Кинетика цепного превращения многокомпонентных систем. I. Многокомпонентная система. Уравнения скорости и состава. 1086.
- Кинетика цепного превращения многокомпонентных систем. II. Двухкомпонентные системы, влияние состава системы на кинетику реакции. 1443.
- Кинетика цепного превращения многокомпонентных систем. III. Двухкомпонентные системы. Интегрирование уравнений скорости и состава. 1691.
- Циклис Д. С. Мембранный бессальниковый вентиль. (Методы и техника физико-химического исследования). 669.
- Кофман А. Н. Фазовые и объемные соотношения в системе этилен — этиловый спирт. 1120.
- Куликова А. И. О расчете константы равновесия реакции синтеза этилового спирта. (Письмо в редакцию). 954.
- Цойман Г. И. Калорические свойства недиссоциированного аммиака. (Краткое сообщение). 2132.
- Цыпин М. З., см. Никулин В. Н.
- Цыфанова Р. И., см. Фаличева А. И.
- Чен Чжин-пин, см. Морачевский А. Г.
- Червова Г. И., см. Красовский А. И.
- Червякова В. В., см. Пресняков А. А.
- Чередник Е. М., см. Антипина Т. В.
- Чередниченко В. М., см. Ермакова С. К.
- , см. Полуэктов В. А.
- Чернева Е. П., Барабанов С. Р., Брюханов В. А., Пашков А. Б., Туницкий Н. Н. Изменение селективности монофункциональных сульфокатионов в зависимости от концентрации исходных растворов электролитов и зарядов обменивающихся ионов. 189.
- Чернова А. И., см. Проскурнин М. А.
- Чернова Г. П., см. Томашов Н. Д.
- Черны С., см. Смишек М.
- Чиргадзе Ю. Н., Грибов Л. А., Андреева Н. С., Щуцкевер Н. Е. Применение метода инфракрасной спектроскопии к изучению некоторых кристаллических дипептидов, содержащих *l*-пролин и глицин. 754.
- Чистосердов В. Г., см. Боргман В. А.
- Чистяков А. Л., см. Бочвар Д. А.
- Чмутов К. В. Украинская республиканская межвузовская конференция по адсорбции и методам хроматографического анализа в Одессе (24—29 мая 1961 г.). (Хроника). 2170.
- , см. Август В. Т.
- , см. Брежнева Н. Е.
- , см. Киселева Е. Д.
- Човнык Н. Г., Ващенко В. В. Полярография расплавов. III. Применение вращающегося дискового электрода для полярографии расплавов. 580.
- Чужко Р. К., см. Цветаев А. А.
- Чэн Гуанг-юе, см. Карапетьянц М. Х.
- Шалыгин В. А., см. Зельвенский Я. Д.
- Шальнов М. И., см. Савич А. В.
- Шаповалов Э. Т., см. Герасимов В. В.
- Шаповалова Р. Д., Болгунов В. Н. К вопросу о составе пара над  $\text{SbCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$ . (Письмо в редакцию). 953.
- Шарифов К. А., см. Гаджиев С. Н.
- Шарнин А. А. Анодная пассивация стали в концентрированных щелочах током гальванической пары Fe—Ni. (Краткое сообщение). № 12.
- Шарпаты В. А., Молин Ю. Н. Спектры электронного парамагнитного резонанса и кинетика накопления продуктов, образующихся при радиоллизе замороженных водных растворов нитрата натрия. 1465.
- Шашкина А. В., см. Кулакова И. И.
- Шашкина А. В., Кулакова И. И. Изучение процессов восстановления и электровосстановления органических веществ на Pd-электроде. I. Восстановление и электровосстановление акролеина. 793.
- , О методе определения величины адсорбции органического компонента в жидкой фазе. 1846.
- Шашков А. С., см. Крылова И. В.
- Шахпаронов М. И. К теории растворов. XI. О влиянии флуктуаций на диэлектрическую проницаемость, магнитную проницаемость и электропроводность растворов. 977.
- К теории растворов. XII. Электрическая поляризация и молекулярное строение растворов нитробензола и ацетона. 1177.
- , см. Тунин М. С.
- Шведов В. В., Росянов С. П. О действии  $\gamma$ -излучения  $\text{Co}^{60}$  на эфиры фосфорной кислоты. 569.
- , Степанов А. В. Прибор для непрерывного электрофореза. (Методы и техника физико-химического исследования). 217.

- Певченко В. И., Алпатов Е. Н. О структурном травлении в процессе электролитической полировки. 2280.
- Певченко Н. Ф., см. Рыбкин Ю. Ф.
- Пейнин А. Б., см. Зиновьев В. А.
- , Зиновьев В. А., Хейфец В. Л. Осциллографическое исследование кинетики электродных процессов. III. Кобальтовый электрод в растворах различного состава. 513.
- Пейнкер Ю. Н., Пересленн Е. М. О таутомерии некоторых производных гетероциклических соединений. XIV. Температурная зависимость и некоторые термодинамические характеристики амно-лиминого таутомерного равновесия ацилированных гетероциклических амминов. (Краткое сообщение). № 11.
- Пелюбский В. П., Вайсфельд Н. М. Электрохимическое исследование процессов кристаллизации некоторых стекол. (Письмо в редакцию). № 11.
- Пестяков В. М. К теории динамики сорбции при фильтрации в зернистых материалах. 2358.
- Пигорин Д. Н., см. Нурмухаметов Р. Н.
- Пидловский А. А., Валкина К. В. Теплота образования йодата и бихромата натрия и хлороплатината аммония. 294.
- Пимулис В. И., Грязнов В. М. Усовершенствование метода изучения адсорбции на веществах с малыми удельными поверхностями. (Методы и техника физико-химического исследования). 942.
- Пинаков Н. А., см. Андреева В. В.
- , Андрущенко Н. К. Об изоморфизме перекисей и карбониллов платины. 1593.
- Пипокин В. П., Никеров А. Э. О применении параметров эмпирических формул, связывающих твердость с температурой, продолжительностью действия нагрузки и давлением, для определения границ растворимости в твердом состоянии. 1763.
- Плугер М. Рецензия на книгу А. Т. Ваграмьяна и Ю. С. Петровой «Физико-механические свойства электролитических осадков». (Рецензия). 2168.
- Плыгин А. И., см. Клянина Г. Л.
- Пляпингох В. Я., см. Васильев Р. Ф.
- Пмыдт Н. Е. Некоторые вопросы, связанные с определением температуры превращения вещества в калориметре. (Методы и техника физико-химического исследования). № 12.
- Шнейдер В. А., см. Селиванова Н. М.
- Шорыгин П. П., Рошупкин В. П., Петухов В. А., Егорова З. С. Влияние заместителей на свойства молекул, содержащих систему сопряженных  $\pi$ -связей. 258.
- Штегер С. М., см. Козина М. П.
- Шуцкевер Н. Е., см. Чиргадзе Ю. Н.
- Щербакова К. Д., см. Васильева В. С.
- , см. Калмаповский В. И.
- Щербакова З. В., см. Розенцвейг С. А.
- Эмануэль П. М., см. Пикаева В. Л.
- Эршлер Б. В., см. Фирсов В. Г.
- Юасина А. Г., см. Скарре О. К.
- Юнгман В. С., Гурвич Л. В., Кваливидзе В. А., Прозоровский Е. А., Ртищева Н. П. Термодинамические функции одноатомных и двухатомных газов в широком интервале температур. III. N, N<sub>2</sub> и NO в идеальном состоянии до 20 000° K. 2482.
- , см. Гурвич Л. В.
- , Учет центробежного растяжения молекул типа симметричного волчка при вычислении термодинамических функций. 319.
- Юхтанова В. Д. О проверке формулы Эйкена с помощью вращающегося дискового электрода. (Краткое сообщение). № 12.
- Юшина Л. Д., Пальгусев С. Ф., Карпачев С. В. Исследование электрохимических цепей с твердыми электролитами. I. Температурная зависимость электродвижущей силы цепи AgAgBr(mb) Br<sub>2</sub>, С. 342.
- Яновский М. П., см. Газиев Г. А.
- Янсон Н. Я. О связи между коэффициентами в формулах Этвеша и Трутона. (Краткое сообщение). 2108.
- Яровой С. С., см. Татевский В. М.
- , Татевский В. М. Расчет физико-химических свойств высших алкенов с произвольным числом атомов углерода в молекуле. № 11.
- Ярым-Агаев Н. Л., Рудин В. Я., Титова В. А., Коган Е. А. Ортобарические теплоты смешения паров пиридина и воды. 2285.
- Ястребов В. В., Козуленко О. И. Прохождение взрыва газообразного озона через капилляры. № 12.



## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ к XXXV тому за 1961 г.

- Адсорбция азота, водорода и азотоводородной смеси на кобальте. 1712.  
 — — на меди. 1713.  
 — — никеле и кобальте. 1712.  
 — водорода и азота на серебре. 1712.  
 — алифатических спиртов на аэросиле. 1718.  
 — водяного пара германием и кремнием. 1353.  
 — в системах бинарный раствор — адсорбент. 9.  
 — газов на железе. 1711.  
 — калия и цезия в растворах Hg — Cd — K и Hg — Cd — Cs. 533.  
 — кислорода монокристаллами германия и кремния. 1353.  
 — — поверхностью конденсированного германия. 1350.  
 — метакриловой кислоты. 1198.  
 — на гидроокиси и окиси кремния. 244.  
 — — ртути катионов тетраалкиламмониев. 1279.  
 — низших алифатических спиртов. 858.  
 — *n*-гексана и бензола на гидроокиси магния. 243.  
 — органического компонента, метод определения величины в жидкой фазе. 1846.  
 — паров воды и азота на кварце. 2235.  
 — — — на кремнеземе. 2236.  
 — — — — поверхности кремнезема. 2234.  
 — поверхностью германия, золота, меди и сурьмы из водного раствора. 510.  
 — — — ионов металлов из воды. 509.  
 — — — фосфора и индия из водного раствора. 510.  
 — — — ионов фосфора, меди, серебра, индия, золота из воды. 509.  
 — титана на межфазной границе металл — окись алюминия. 1304.  
 — HCN на палладии. 302.  
 Азеотропизм, исследование в бинарных системах. 322.  
 Азеотропные смеси, метод расчета. 1292.  
 Азеотропы, смещение состава при изменении температуры и давления. 1694.  
 Азот, радиационное окисление. 1010.  
 — — — термодинамические свойства. 2187.  
 Активности коэффициенты неэлектролитов в растворах электролитов. № 12.  
 Активность алюмо-силикатного катализатора. 2332.  
 — ванадий-молибденовых катализаторов, изменение в зависимости от содержания  $\text{MoO}_3$ . 2349.  
 — ванадий-хромовых катализаторов, изменение в зависимости от содержания  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . 2349.  
 — воды в бинарных растворах хлоридов щелочных металлов. 1839.  
 — — в трехкомпонентных растворах. 1840.  
 — катализаторов Pt/SiO<sub>2</sub>, зависимость от времени облучения в атмосфере газов. 2314.  
 — каталитическая, окиси-закисы кобальта. 192.  
 — — платины. 1327.  
 — — удельная, влияние структуры поверхности катализатора. 2047.  
 — KJ и RbJ, коэффициент. 605.  
 — никелевых катализаторов. 1666.  
 — окисидных ванадиевых катализаторов. 2348.  
 — поверхностная предельная бромистого натрия в растворах вода — бутиловый спирт — бромистый натрий. 317.  
 — поверхностная предельная в тройных растворах Hg — Cd — K и Hg — Cd — Cs. 314.  
 — удельная каталитическая никелевого катализатора. 2072.  
 Активные центры палладия, структура. 536.  
 Алканы, расчет физико-химических свойств. 2409.  
 Алкены, расчет физико-химических свойств. 2417.  
 Анабазин, полярнографическое поведение. 435.  
 Анионы, пассивирующие свойства. 2561.  
 Ассоциация ионов в растворах. 41, 711, 1321.  
 Бария нитрат, действие  $\gamma$ -излучения. 374.  
 Бензоил, константа скорости распада. 2309.  
 Бериллий, теплота образования селената. 574.  
 Бутан, воспламенение. 389.  
 Взрыв ВВ в жидкой фазе. 2083.  
 — газообразного озона. № 12.  
 Водород, изучение подвижности атомов в монокарбонновых кислотах. 558.  
 — — — механизм окисления на окиси-закисы кобальта. 192.  
 Водорода перекись, каталитический синтез из элементов на палладии. 298.  
 — — — образование в реакции окисления формальдегида. 1418.  
 — — — процесс разложения перекисно-радикальных конденсатов методом термографии. 2025.  
 — — — синтез из элементов на палладии. 1192.  
 — — — фотохимическое образование на окиси цинка. 1078.  
 Волокно синтетическое, крашение. 15.  
 Вольфраматы, расчет термодинамических характеристик. 2291.  
 Воспламенение бутана с кислородом, влияние поверхности. 389.  
 — двуокиси азота с *n*-бутаном. 2352.



- пороха. 848.
- Восстановление алликарбинола сорбированным водородом. 1032.
- акролеина сорбированным водородом. 795.
- кислорода на различных гранях монокристалла серебра. 84.
- , электролитическое. 2257.
- метакриловой кислоты сорбированным водородом. 1199.
- озона и кислорода, катодное, на вольфрамовом и танталовом электродах. 2301.
- катодное на золотом электроде. 2297.
- — на палладиевом электроде. 2299.
- уранил-ионов в 0,1 *N* HCl 1700.
- Вязкость бензольных растворов. 493.
- бромметаллов растворов. 493.
- водно-глицериновых растворов. 1019.
- водных растворов электролитов. 3.
- кинематическая в системах бензол — толуол и *n*-бутиловый спирт — *трет*-бутиловый спирт. 635.
- растворов ацетатов. 495.
- галогенидов лития в уксусной кислоте. 496.
- электролитов, влияние природы катионов и анионов. 492.
- Газ, влияние природы на каталитический эффект. 2310.
- Германий, анодное растворение в присутствии восстановителей. 543.
- Гидразин, изучение реакции образования при диссоциации аммиака в тлеющем электрическом разряде. 1026.
- гидратация поверхности исследованных образцов кремнезема. 2033.
- Гидрирование ниобия водородом. 900.
- органических соединений на платине. 1606.
- Горение взрывчатых веществ, зависимость скорости от давления. 1622.
- , влияние активных частиц на пределы зажигания в турбулентном потоке. 2341.
- жидких взрывчатых веществ, влияние давления. 426.
- пентаэритриттетранитрата. 1979.
- растворов полиметилметакрилата в метилнитрате. № 8.
- турбулентного пламени. 1794.
- этилнитрата с добавками полиметилметакрилата. 1810.
- Давление бутана парциальное. 2353.
- , влияние на параметры равновесия фаз. 1518.
- двуоксида азота, парциальное. 2354.
- кислорода, парциальное. 107.
- насыщенного пара. 2199.
- — в системе 2-метил-5-винилпирдин и 2-метил-5-этилпирдин. 1784.
- — сухого диметилформамида. 1221.
- пара. 1212.
- бензофенона и дицана. 1475.
- паров диссоциации халькогенидов щелочноземельных металлов. 1497.
- парциальное в критической области тройных растворов. № 12.
- смеси *n*-бутана и двуоксида азота, общее. 2354.
- Дегидратация первовольфраматов стронция. 2177.
- Дегидрогенизация аминов, уравнение теплот адсорбции. 183.
- изопропилового спирта и циклогексанола над Cu. 67.
- кетонов и альдегидов и водорода. 64.
- смесей бензиловый спирт — бензальдегид и бензиловый спирт — водород над Cu. 66.
- —  $\text{iso-C}_2\text{H}_7\text{OH}$  — ацетон и  $\text{iso-C}_2\text{H}_7=\text{OH}-\text{H}_2$  над Cu. 65.
- — циклогексанол — циклогексанон и циклогексанол — водород над Cu. 65.
- — этиловый спирт — ацетальдегид и этиловый спирт — водород над Cu. 66.
- спиртов, уравнение теплот адсорбции. 183.
- углеводородов, уравнение теплот адсорбции. 183.
- этилового спирта и бензилового спирта над Cu. 68.
- Деполаризация кислородная на пористых катодах. 103.
- при электроосаждении циркония. 1230.
- Десорбция газов на неоднородных поверхностях. 122.
- Детонация гексогена, уравнение состояния. 1430.
- Диаграмма состояния Al — Zn. 1289.
- Дивинил, превращение на катализаторе. 776.
- Диметилформамид, влияние температуры на величину показателя преломления. 2213.
- физико-химические свойства. 2210.
- Динамика сорбция при фильтрации в зернистых материалах, теория. 2358.
- Дискуссия. Гомогенное каталитическое гидрирование олефиновых соединений. 1874.
- К вопросу о выпрямлении на границе ионитных мембран. 1372.
- — о механизме влияния предварительного облучения на скорость термического распада твердых веществ. 950.
- — о современном состоянии теории фильтрации аэрозолей. 467.
- — о стандартных энтальпиях образования галлоидозамещенных метана. 1156.
- — о существовании сверхпарамагнетизма в разбавленных слоях металлов. 682.
- — об анализе полярографических волн. 687.
- Критика некоторых работ по теории фильтрации аэрозолей. 463.
- Несколько замечаний по поводу статьи В. Тшебтовского и Г. Кублицкой. 684.
- О зависимости между электронными зарядами и энергиями связей. 222.
- О невозможности нового типа изомерии, основанного на внутренней конфигурационной асимметрии в комплексных соединениях. 471.
- О постоянстве произведения предельной эквивалентной электропроводности на вязкость растворятеля. 2156.
- О потенциалах сложных амальгам. 948.
- О природе перекисно-радикальных конденсатов. 691.

- О релаксационном механизме распространения горения в гетерогенных экзотермических системах. 1374.
- Ответ на письмо Е. Я. Горенбейна «О постоянстве произведения предельной эквивалентной электропроводности на вязкость растворителя». 2213.
- Дисперсия** диметилформамида. 2213.
- Дисперсность** никеля, адсорбированного на угле термомагнитным методом. 376.
- поверхности исследованных образцов кремнезема. 2033.
- Диффузии** коэффициенты уранил-иона в водных растворах. 406.
- Диффузия** через попообменные мембраны. 1103.
- Емкость** обменная, изменение в зависимости от зоны. 1817.
- Железа** поведение в растворе щелочи в присутствии анионов. 1295.
- Жидкость**, расчет суммы состояний. 94.
- $\gamma$ -излучение**  $\text{CO}^{60}$ , действие на твердые нитраты Ba, Sr, Cd, Ca, Zn. 374.
- — — эфиры фосфорной кислоты. 569.
- Изомеризация** 2-метилпентана и *m*-гексана. 2333.
- Изоморфизм** перексидов и карбониллов платины. 1593.
- Изотопы**, коэффициенты разделения при ионном обмене. 612.
- метод определения коэффициента разделения. 1240.
- Импеданс** железного электрода в растворах щелочи. 1343.
- медного электрода, измерение в кислом электролите. 2217.
- Ингибитор** коррозии дициклогексиламин-нитрата. 1475.
- Кадмия** нитрат, действие  $\gamma$ -излучения. 374.
- Кальция** нитрат, действие  $\gamma$ -излучения. 374.
- Катализатор** алюмо-силикатный, влияние абсорбированной воды на активность. 2332.
- алюмо-силикатный, структура. 809.
- кобальт-алюмо-молибденовый, кинетика гидрирования олефинов и гидрогенолиза тиафена. 501.
- серебряный, влияние температуры закали на выход формальдегида при окислении метанола. 1425.
- Катализаторы** ванадиевые, фазовый состав в зависимости от содержания  $\text{MoO}_3$ . 2349.
- никелевые, структура. 1666.
- Каталитическая** способность поверхностей «окислов» на угле. 992.
- Катионы**, величины поляризующей силы. 1843.
- Катод** алюминиевый, поглощение дейтерия в газовом разряде. 1657.
- циркониевый, поглощение дейтерия в газовом разряде. 1661.
- Кинетика** взаимодействия двуокиси азота с *n*-бутаном. 2352.
- восстановления уранил-иона на ртутном электроде. 1699.
- $\text{JO}_2^-$ -аниона на ртутном капельном электроде. 355.
- высокотемпературного окисления циркония. 112.
- гетерогенных каталитических реакций. 181.
- гидрирования олефинов и гидрогенолиза тиафена. 501.
- дегидрогенизации спиртов на меди. 62.
- изотопного обмена этилового эфира  $\alpha$ -броммеркуриформилуксусной кислоты. № 11.
- и механизм каталитических превращений ацетиленов. 452.
- — — окисления дифенилэтана. 812.
- — — метана. 1046, 1435.
- каталитического разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$ . 1512.
- катодный и анодный поляризации для хлорнокислого раствора  $\text{UO}_2^{2+}$ . 1611.
- катодных процессов при коррозии металла под изоляционными покрытиями. 588.
- крекинга кумола. 837.
- пропана. 176, 284.
- окисления карбидов хрома. 363.
- формальдегида. 1419.
- поляризации солянокислого раствора  $\text{UO}_2^{2+}$ . 1699.
- последовательных реакций в проточной циркуляционной системе. 1054.
- превращения сложных структур. 984.
- прилипания минеральных частиц к пузырькам при флотации. 1246, 1453.
- разложения перекиси водорода в присутствии смесей хлорида меди и молибдата натрия. 830.
- — — хлоридом меди. 828.
- — — перекисно-радикального конденсата. 905.
- реакции внешнелатеральной области. 1040.
- реакций восстановления на германиевом электроде. 2540.
- синтеза озона в потоке. 407.
- термического разложения тетрила. 521.
- цепного превращения двухкомпонентных систем. 1443, 1691.
- цепного превращения многокомпонентных систем. 1086, 1691.
- электрического окисления азота. 767.
- электродных процессов, осциллографическое исследование. 513.
- электролитического окисления вольфрама. 1095.
- электрохимических реакций на платиновом электроде. 2256.
- — — на Au-электроде. 2481.
- электрохимической реакции ферри-феррианидов. 1019.
- Кислород**, восстановление на различных гранях монокристалла серебра. 84.
- , электровосстановление на вольфрамовом электроде. 105.
- — — молибденовом электроде. 105.
- — — пористых катодах. 102.
- — — хромовом электроде. 104.
- Константа** диссоциации слабых кислот. 2557.
- равновесия диссоциации NO, расчет. 2188.

- —  $N_2$ , расчет. 2185.
- скорости адсорбции и десорбции на неоднородных поверхностях. 126.
- окисления диокония. 114.
- распада перекиси бензоила. 2309.
- реакции ацильного радикала. 1064
- Константы равновесия, полный теоретический расчет. 250.
- Концентрация возбужденных молекул в зоне стационарных электрических разрядов. 761.
- Коррозия линейно-избирательная, механизм. 1265.
- свинца в углеводородных растворах. 1994.
- сплавов кадмия с сурьмой в серной кислоте. 789.
- титана и сплавов титана в соляной кислоте. 1074.
- титана и сплавов титана с Pt и Pd в  $H_2SO_4$ . 1073.
- Коэффициент активности воды в системах:  $LiCl - NaCl - H_2O$ ,  $KCl - NaCl - H_2O$ ,  $NaCl - CsCl - H_2O$ . 1841.
- —  $LiCl - KCl - H_2O$ ,  $LiCl - CsCl - H_2O$ . 1842.
- Красители азометиновые. 401.
- трифенилметановые, обратимое выцветание в парах гидразина. 2241.
- Краткие сообщения. Анодная пассивация стали в концентрированных щелочах током гальванической пары Fe — Ni. № 12.
- взаимодействие водорода с кислородом в тихом электрическом разряде. III. Влияние состава газовой смеси и материала электродов. № 11.
- Взаимодействие водорода с кислородом в тихом электрическом разряде. IV. Влияние повышенного давления. № 12.
- Взаимодействие водорода с кислородом в тихом электрическом разряде. II. Влияние удельной энергии и продолжительности опыта. 2383.
- Влияние растворителя и сорта угля в кинетике адсорбции йода из потока растворов. № 12.
- Второй вириальный коэффициент паров и их смесей. II. Система ацетон—хлороформ. № 11.
- Давление пара чистого кобальта. 2121.
- Дипольные моменты и конформационные равновесие  $\alpha$ -галогеноциклокксанов. 2144.
- Зависимость между теплоемкостью твердых веществ и температурой первого фазового перехода. 2120.
- Изучение характера водородной связи  $\alpha$ ,  $\beta$ -спиртоокисей и некоторых ненасыщенных спиртов. № 12.
- Исследование гипер акустических и ультразвуковых свойств растворов пиридина — бензол. № 12.
- Исследование межфазного поверхностного натяжения в тройных жидких системах анилин  $n$ -гептан — хлороформ и анилин —  $n$ -гептан — хлорбензол. 2111.
- Исследование некоторых физико-химических свойств платинита КУ-2 методом инфракрасной спектроскопии. 2387.
- Исследование равновесия в реакции восстановления  $HfO_2$  углеродом при высоких температурах. 2. № 11.
- Исследование равновесия реакции восстановления ортосиликата никеля окисью углерода при высоких температурах. № 12.
- Калорические свойства недиссоциированного аммиака. 2132.
- К вычислению давления насыщенного пара. 2130.
- Кинетика окисления карбидов хрома. № 11.
- Криоскопический анализ в малых навесках. № 12.
- К теории электролиза в условиях сочетания химической и концентрации ионизации (распределение потенциала в диффузионном слое). № 12.
- Масс-спектрометрическое исследование механизма реакции дегидрогенизации метилового спирта в парах цинка. 2125.
- Образование капель на тонких нитях, покрытых цилиндрическим слоем жидкости. № 12.
- О влиянии растворенного кислорода на осциллографические полярограммы. № 11.
- О диаграммах состояния эвтектических сплавов. 2137.
- О зависимости показатель преломления — состав для некоторых бинарных систем. 2114.
- О механизме электролитического получения сплавов хрома с другими металлами. 2142.
- Определение порядка химической связи по междоатомным расстояниям. II. Связи C — N и C — O. № 12.
- Определение энергий активации испарения с различных граней монокристалла цинка. № 12.
- О природе звукоэлектрохимических явлений. № 12.
- О проверке формулы Эйкена с помощью вращающегося дискового электрода. № 12.
- О свойствах поля расслоения тройных систем, включающих двойную преобладающую систему. I. № 11.
- О свойствах поля расслаивания тройных систем, включающих двойную преобладающую систему. III. № 12.
- О свойствах поля расслоения тройных систем, включающих одну преобладающую систему. № 11.
- О связи между коэффициентами в формулах Этвеша и Трутона. 2108.
- О таутомерии некоторых производных гетероциклических соединений. XIV. Температурная зависимость и некоторые термодинамические характеристики аминно-иминного таутомерного равновесия ацилированных гетероциклических аминов. № 11.
- Плотность некоторых расплавов системы KF—HF. № 12.
- Преобразования процессов диффу-



- зионного извлечения твердой фазы. I. Периодическое извлечение и противоток. № 12.
- — — Применение формулы многоступенчатого опыта к построению схемы идеального каскада. 2116.
- — — Разделение изотопов бора методом химического обмена. IV. Комплексное соединение трехфтористого бора с фенетолом. 2110.
- — — Разделение изотопов бора методом химического обмена. V. О зависимости коэффициента разделения колонны от температуры и нагрузки. 2147.
- — — Сжимаемость аргона при низких температурах и давлениях до 200 атм. 2135.
- — — Спектр протонного магнитного резонанса пентаэтанодиферроцена. № 11.
- — — Термодинамические свойства молибдата (VI) стронция. № 11.
- — — Точные уравнения диализа. № 12.
- — — Фазовые равновесия и объемные соотношения в системе ацетилен — аммиак под давлением. № 11.
- — — Электрохимические процессы на переменнo-поляризуемом электроде. I. Описание установки и общие сведения. № 11.
- Крекинг** бутана, механизм. 1331.
- пропана в присутствии добавок кислорода. 177.
- 2-метилпентана и *n*-гексана. 2333.
- Кремнезем**, адсорбция паров воды на поверхности. 2234.
- Кремнезем**, структура кристаллических и аморфных модификаций. 2031.
- Кремний**, анодное растворение в плавиковой кислоте. 384.
- К** столетию со дня рождения академика Н. Д. Зелинского. 481.
- Магнетохимия** активных центров. 911.
- Медь**, анодное растворение в ультразвуковом поле. 917.
- периодические явления при анодном растворении в фосфорной кислоте. 871.
- Металлы**, механизм электролитической полировки. 2190.
- — — электрохимической коррозии. 376.
- — — коррозии под изоляционными покрытиями. 367.
- Металлы**, электрохимическая полировка, 1918.
- Метод** ЛКАО, связь между значениями параметров. 431.
- определения коэффициента разделения изотопов. 1240.
- радиактивных индикаторов, измерение скорости обмена между ртутью и солями закиси ртути. 2487.
- расчета состава азеоотропной смеси. 1292.
- расчета температурной зависимости давления пара. 782.
- расчета термодинамических функций двухатомных газов. 1927.
- расчета термодинамических функций одноатомных газов в идеальном состоянии. 1672.
- Методы и техника** физико-химического исследования. Автоклав для электрохимических исследований при температуре 300° и давлении до 100 кг/см<sup>2</sup>. 1359.
- — — — — Влияние некоторых параметров на работу ионизационного детектора на Рm<sup>147</sup>. 1150.
- — — — — Вольтамперограф. 214.
- — — — — Двойной газовый прибор для измерения поверхностного натяжения жидкостей. 1140.
- — — — — Дифференциальный метод простой перегонки для исследования равновесия жидкость — пар. № 12.
- — — — — Зондовый способ измерения импеданса и угла сдвига фаз двойного слоя. 2151.
- — — — — Изотермический калориметр с постоянным теплообменом. 2153.
- — — — — Исследование внутренних напряжений, возникающих при катодном наводороживании металлов. № 11.
- — — — — Магнитные крутильные весы. 677.
- — — — — Массивный микрокалориметр для определения теплот горения. 1629.
- — — — — Мембранный бессальниковый вентиль. 669.
- — — — — Методика и аппаратура для измерений электропроводности и потенциалов поляризации в процессе электролиза в водных растворах при высоких температурах. 671.
- — — — — Методика приготовления объектов для исследования хемосорбции газов на металлах методом инфракрасной спектроскопии. 932.
- — — — — Некоторые вопросы, связанные с определением температуры превращения веществ в калориметре. № 12.
- — — — — Новый метод определения эффективности осаждения аэрозолей из потока на неподвижном цилиндре. 1870.
- — — — — О возможности использования метода Фарадея в качестве абсолютного. I. 1362.
- — — — — О возможности использования метода Фарадея в качестве абсолютного. II. 1636.
- — — — — О возможности использования осциллографического полярографа для определения точек нулевого заряда. 1862.
- — — — — Определение термодинамических функций кислородсодержащих солей методов э. д. с. 1367.
- — — — — Полуавтоматизация измерения на объемной адсорбционной установке. 939.
- — — — — Полуавтоматическая установка для получения гистограмм распределения частиц по размерам в дисперсных системах. 1153.
- — — — — Потенциостат для электрохимических исследований. 1867.
- — — — — Прибор для измерения поверхностного натяжения расплавов методом максимального давления в газовом пузырьке. 212.
- — — — — Прибор для наблюдения предельного перегрева жидкости. № 12.



- — — — Прибор для непрерывного электрофореза. 217.
- — — — Прибор для определения электропроводности неводных растворов. 1634.
- — — — Прибор для регистрации дифференциальным методом изменений в электропроводности при поли-термическом анализе. 665.
- — — — Прибор для синхронного пуска секундомера и тока цепи. 670.
- — — — Применение полупроводниковых термоспротивлений в калориметрии. 1147.
- — — — Применение электронных потенциометров для регистрации кривых обычного и комплексного термического анализа. № 12.
- — — — Приспособление для одно-временного включения секундомера и электрического тока. 1860.
- — — — Разделение углеводородных смесей при помощи молекулярного сита. 460.
- — — — Стабилизированный выпрямитель для питания измерительных схем. 1865.
- — — — Усовершенствование метода изучения адсорбции на веществах с малыми удельными поверхностями. 942.
- — — — Установка для записи кривых потенциал — время при мгновенных изменениях плотности поляризующего тока. 1144.
- — — — Установка для измерения слабых световых потоков. 461.
- — — — Установка для измерения спада катодного потенциала после прекращения поляризации. 1136.
- — — — Установка для измерения температурного профиля факела пламени пороха. 1142.
- — — — Установка для изучения кинетики термического разложения твердых веществ в момент облучения. 1370.
- — — — Хроматографическая колонка для работы при высоких температурах. 946.
- — — — Электрометрическая установка с динамическим конденсатором для измерения контактных разностей потенциалов. 220.
- — — — Электронный процентметр для измерения и записи величин изменяющихся сопротивлений  $z = r + jx$  или проводимостей  $y = g + jb$  электролитов и полупроводников. 934.
- Механизм восстановления аниона  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  на ртутном электроде. 1999.**
- — — — Электровосстановление акролеина на Pd-электроде. 798.
- — — — жидкофазного окисления циклогексанола. 444.
- — — — каталитического гидрирования этилена. 2060.
- — — — разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$  хроматами. 1716.
- — — — коррозионного разрушения железа по ватерлинии. 206.
- — — — линейно-избирательной коррозии. 1265.
- — — — образования двуокиси углерода. 1458.
- — — —  $\text{H}_2\text{O}_2$  при катализе гремучего газа на палладии. 539.
- — — — окисления водорода на окиси-закиси кобальта. 192.
- — — — гидрирования и электрохимического горения на твердых катализаторах. 2582.
- — — — двуокиси серы на ванадиевых катализаторах. 2332.
- — — — пассивности металлов. 2524.
- — — — процессов окисления, гидрирования и электрохимического горения на твердых катализаторах. 1186.
- — — — реакции разложения жидкого озона. 969.
- — — — термического крекинга бутанов. 1331.
- — — — пропана. 600.
- — — — электровосстановления галогенных комплексов платины на ртутном электроде. 1270.
- — — — сернистого газа на отравленных электродах. № 11.
- — — — электроокисления спиртов и альдегидов на платине. № 12.
- — — — электролитической полировки меди и латуни. 2190.
- — — — электрохимического выделения кислорода на серебряном электроде. № 12.
- — — — электрохимической коррозии железа и меди под изоляционными покрытиями. 367.
- — — — коррозии металлов под изоляционными покрытиями. 736.
- — — — титана. 1068.
- Микроструктура анодных окисных пленок на алюминии. 879.**
- Молибдаты, расчет термодинамических характеристик. 2291.**
- Моменты дипольные замещенных нитробензола. 1707.**
- — — — нитродифениламинов. 1938.
- Мультиплетность спектров люминесценции гексановых растворов. 75.**
- Навстречу XXII съезду КПСС. 1905.**
- Натрия персульфат, действие на пиримидиновые основания. 2509.**
- Натяжение поверхностное  $n$ -гептана и  $n$ -октана. 1416.**
- — — — жидкостей, измерение методом максимального давления в газовом пузырьке. 707.
- — — — металлических растворов. 530.
- — — — никеля и кобальта. 1301.
- — — — никеля, кобальта, железа. 709.
- — — — растворов  $\text{Hg} - \text{Cd} - \text{K}$ . 531.
- — — —  $\text{Hg} - \text{Cd} - \text{Cs}$ . 532.
- — — — сплавов системы никель — медь. 1750.
- — — — теория. № 12.
- Никель, скорость анодного растворения в азотной кислоте. 350.**
- — — — электрохимическое поведение в серной кислоте в присутствии различных окислителей. 1542.
- Нитробензол, исследование молекулы на основе модели свободных электронов. 638.**
- Нитроглицерин, влияние воды на разложение при повышенных температурах. 2437.**

Обмен изотопный на никелевом катализаторе. 2071.  
 — одновалентных ионов на анионите Н—О. 2052.  
 Объем мольный, аддитивность. 1745.  
 Озона электросинтез. 2078.  
 Озонаторы, влияние частоты на электрические характеристики. 201  
 Окисление азота. 1010.  
 — в дуговом разряде под давлением. 2553.  
 — алкилароматических углеводородов. 2322.  
 — ацетальдегида, инициирующая стадия в реакции. 850.  
 — водорода, электрохимическое. 2257.  
 — двувалентного железа. 2465.  
 — низкотемпературное на платине. 1907.  
 — окиси азота в двуокись. 2275.  
 — октадексана, жидкофазное. 842.  
 — органических соединений. 2501.  
 — рения, анодное. 198.  
 — сернистого ангидрида в присутствии водяных паров. 713.  
 — циркония в условиях наклепа и кристаллизации. 113.  
 Окислы, хрома, изучение магнитных свойств. 2475.  
 Олово, анодное поведение в щелочных электролитах. 420.  
 Пассивность нержавеющей сплавов в растворах хлоридов. 1832.  
 Перенапряжение водорода на цинковом электроде. 1571.  
 Пероксохроматы кальция. 1716.  
 Письма в редакцию. Влияние концентрации и природы щелочи на кислородное перенапряжение на кобальтовом аноде. 1879.  
 — Влияние скорости потока на процесс электролиза. 697.  
 — Газовая хроматография на стеклянных капиллярных колонках с химически модифицированной поверхностью. 1386.  
 — Графитированная сажа как адсорбент в газовой хроматографии. 1889.  
 — Зависимость избыточной поверхностной энергии капли от ее радиуса. № 12.  
 — Исследование воздействия  $\gamma$ -излучения на свойства поверхности кремнезема. 1381.  
 — Исследование катализаторов методом экзoeлектронной эмиссии. № 11.  
 — К вычислению поправки на туннельный эффект в химических реакциях. 2396.  
 — К вопросу о составе пара над  $\text{SbCl}_5$ — $\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{HCl}$ . 953.  
 — К вопросу об инициировании цепных вырожденно-разветвленных реакций с квадратичным обрывом цепей.  
 — К задаче о максимальном выходе конечных продуктов гомогенной газовой реакции. 1379.  
 — К статистической термодинамике системы точечных электрических зарядов. 1877.  
 — К теории диффузии в растворах

сильных электролитов (учет ассоциации ионов). 2389.  
 — Магнитная восприимчивость внутрикомплексных соединений двувалентных меди, никеля и кобальта с основаниями Манниха. 960.  
 — Обобщение уравнения. Планка — Гиббса на калорические поверхности состояния. 1638.  
 — Об электропереносе в разбавленных металлческих растворах. 1875.  
 — О взаимодействии молекул жидкости. 696.  
 — О волнах двух родов, распространяющихся в гелях. 473.  
 — О «липких» элементах симметрии решений в методах МО ЛКАО и электронного газа. 1162.  
 — О механизме катодного восстановления фазовых слоев окиси цинка на цинковом электроде. 1641.  
 — О новом методе электрохимического восстановления на ртутном катоде. 1168.  
 — О поглощении спирто-водного раствора иона  $\text{Cu}^{2+}$ . 2392.  
 — О потенциале нулевого заряда индия. 1640.  
 — Определение однократных коэффициентов разделения изотопов серы. Комплексные соединения  $\text{SO}_2$ . 1643.  
 — Определение теплоты сублимации четырехфтористого урана масс-спектрометрическим методом. 1169.  
 — О предпереходных явлениях при фазовых переходах. 2398.  
 — О равновесии изомеров дихлорбензола. 474.  
 — О расчете константы равновесия реакции синтеза этилового спирта. 954.  
 — О флуктуациях времени пребывания блуждающей частицы в определенной области. 2394.  
 — О форме фазовых линий в связи со скачками термодинамических величин. № 11.  
 — О фотохимических реакциях в пиридиновых растворах тиазиновых красителей. № 12.  
 — Оценка поверхностной проводимости контакта германий — электролит. 2166.  
 — Радилиз водных растворов сульфата урана (IV) и железа (II) при повышенных температурах. 1887.  
 — Разделение изотопов кислорода в процессе электросинтеза озона. 1648.  
 — Разделение изотопов кислорода обменом  $\text{CO}_2$ — $\text{H}_2\text{O}$  в электрическом разряде. 1881.  
 — Расчет системы  $\text{HeH}^+_2$  при помощи метода валентных структур. 1645.  
 — Температурная зависимость поверхностного натяжения жидкой меди. 69.  
 — Температурные зависимости фотохимического процесса в светочувствительных стеклах. 1383.  
 — Теплоемкость полутонной окиселерия  $\text{Se}_2\text{O}_3$  при высоких температурах. 956.

- Теплоемкость  $\text{Xe}$  вблизи критической точки и величина  $\left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}\right)_{T_c}$ . 958.
- Флуоресценция органических веществ в адсорбированном состоянии. 1163.
- Химическая адсорбция кислорода на поверхности свежего раскола графита. 1885.
- Электровосстановление 6,6-нитрогидроксиминпоксеновой кислоты на ртутном капельном электроде. № 12.
- Электролиз в водных растворах при высоких температурах. 2400.
- Электронномикроскопическое исследование процессов кристаллизации некоторых стекол. № 11.
- Электронографическое исследование строения молекулы тетрабромид урана в парах. 1171.
- Электроокисление — электровосстановление системы йод — йодид. 2158.
- Энергия гидратации ионов и «эффект выталкивания». 2163.
- $\Delta H$  реакции образования пептидной связи. 1389.
- мн, исследование ионизации электродным методом. 269.
- тивная черта, получение в ультразвуковом поле. 723.
- вжность атомов кислорода в нитрате в растворе. 416.
- катионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$  в силикатных расплавах. 336.
- казатель преломления двойной жидкой системы. 1911.
- иморфизм переохлажденной монохлоруксусной кислоты. 1133.
- ировка электролитическая, структурное травление в процессе. 2280.
- ярография расплавов. 580.
- яризация анодная, количество питтингов на поверхности сталей. 1836.
- нержавеющей сплавов  $\text{Ni}$  —  $\text{Cr}$ . 1833
- цинка и олова. 421.
- условиях естественной конвекции. 2223
- диэлектрическая молекулярных соединений ароматических аминов с нитрофенолами. 488.
- катодная процессов при выделении железа, кобальта, водорода. 158.
- концентрированная, влияние периодического изменения направления тока на. 1507.
- три электроосаждения металлов железной группы. 1406.
- систем вода — триэтиламин и вода — пиридина в бензоле. 488.
- электролитическая нитробензола и ацетона. 1177.
- формамида и диметилформамида. 2213.
- ох, воспламенение. 848.
- енциал адсорбции азота. 1713.
- анодный, изменение во времени для прокатанных медных и латунных образцов. 2192.
- изобранный, изменение при образовании твердых растворов  $\text{KJ}$  —  $\text{RbJ}$ . 743.
- равновесный в неорганических окислительно-восстановительных системах. 1058.
- электродный стали IX18H9. 751.
- Потенциалы катионообменных мембран. 1219.
- Проницаемость диэлектрическая жидкостей, метод определения. 1489.
- — нитробензола. 927.
- — растворов бензол — ацетон. 1183.
- — —, влияние флюктуаций, теория. 977.
- магнитная растворов, влияние флюктуаций, теория. 977.
- Радикалы, метод изучения реакционной способности. 1551.
- Радиолит водных растворов. 920.
- замороженных водных растворов нитрата натрия. 1465.
- Равновесие в системе меламина — аммиак — двуокись углерода. 821.
- — в тройных расслаивающихся системах с высаливанием. 548.
- жидкость — пар в системе 2-метил-5-винилпирдин и 2-метил-5-этилпирдин. 1787.
- жидкость — пар в тройной системе бензол — циклогексан —  $n$ -пропиловый спирт. 2335.
- фазовые в системе ацетилен — аммиак. 629.
- — химическое, теория. 31.
- Разделение изотопов бора методом химического обмена. 1315.
- Разложение окислов азота под действием  $\gamma$ -излучения. 727.
- — термическое тетрила. 306.
- —  $\text{H}_2\text{O}_2$  под влиянием  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . 1616.
- Раствор, гомогенный, переход в двухфазную область. 2253.
- Растворение неоднородной поверхности твердого тела. 1529.
- — стали IX18H9T в концентрированной  $\text{HNO}_3$ . 2281.
- — ацетилен в жидком аммиаке. 630.
- — солей  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . 2363.
- Растворы водные электролитов, структура. 2265.
- Расчет высокотемпературных энтропий кристаллических соединений. 2472.
- Реакционная способность связей толуола. 2039.
- Реакционная способность виниловых мономеров. 2306.
- Реакции цепные с выраженным разветвлением, модели. 1966.
- Реакции вычисления абсолютных скоростей. 1944.
- Резонанс парамгнитный в растворах солей меди. 2099.
- — ядерный квадрупольный, исследование градиента электрического поля. 1803.
- — ядерный, магнитный, 2265.
- Ректификация термодинамическая, пвариантность процесса. 999.
- Реохор групп. 48.
- Рецензия. Краткий справочник физико-химических величин. 1892.
- — Полупроводники и фосфоры, доклады на Международном коллоквиуме в Гармиш-Партенкирхене, 1956 г. 2403.
- — Проблемы полупроводников. № 12.
- — Проблемы полупроводников, выпуск 4 под редакцией В. Шоттки. Фр. Фивер. Брауншвейг. 1958 г. 2402.
- — Рецензия на книгу А. Т. Ваграмяна и



- Ю. С. Петровой «Физико-механические свойства электролитических осадков». 2168.
- Рецензия на книгу Н. Д. Томашова «Теория коррозии и защиты металлов». № 12.
- Рецензия на книгу С. С. Воюцкого «Аутогезия и адгезия высокополимеров». 1894.
- Селективность** ванадий-молибденовых катализаторов, изменение в зависимости от содержания.  $\text{MoO}_3$ . 2349.
- ванадий-хромовых катализаторов, изменение от содержания  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . 2349.
- монофункциональных сульфокатионов. 189.
- Синтез** воды на платине. 539.
- озона из смесей кислорода с аргонном. 624.
- перекиси водорода из элементов на палладии. 298, 535, 1192.
- Системы** многокомпонентные, структура проекций. 2589.
- Смола КУ-2**, действие потока ускоренных электронов при облучении на воздухе. 1816.
- —, облучение в водных растворах кислот и бидистилляте. 1822.
- Сорбция** газов на неоднородных поверхностях. 122.
- катионов калиевыми стеклами. 1260.
- Спектр ИК** дейтерированного силикагеля в области валентных колебаний групп OD и деформационных колебаний молекул  $\text{H}_2\text{O}$ . 244.
- Спектры ИК** аэросила с гидратированной поверхностью. 246.
- — *l*-пролилглицина моногидрата. 755.
- люминесценции антрахинона. 72.
- мультиплетность. 75.
- поглощения amino-азокрасителей на полиамидном, полиэфирном, натуральном и ацетатном волокнах. 9.
- — твердых слоев бесцветных соединений. 2242.
- — тиазиновых красителей в растворе формамида и на полиамидной пленке. 1216.
- Спектры УФ** бензольных растворов соединений типа  $\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}$ . 260.
- — УФ поглощения сульфонов нафталинового ряда. 887.
- — поглощения 4-диметиламин-4-оксидифениламина. 1735.
- — 4-диметиламина-4'-хинономоноанила. 1735.
- — 4-метокси-4'-хинономоноанила. 1734.
- — 4-окси-4'-хинономоноанила (индофенола). 1732.
- — 4-хинономоноанила. 1732.
- электронного парамгнитного резонанса. 1465.
- Спирты** алифатические, адсорбция и теплота сорбции. 1718.
- Сплавобразование** при электроосаждении хрома. 647.
- Сплавы** железа с сурьмой, термодинамические свойства. 1578.
- Сродство** химическое. 36.
- Стали**, влияние хрома и никеля на границы устойчивого пассивного состояния. 152
- Сталь**, рентгенографическое исследование структурных изменений при электролитическом насыщении водородом. 595.
- Строение** солинокислых солей амидов карбоновых кислот, спектроскопическое исследование. 1600.
- уранатов. 563, 719.
- Стронция** нитрат, действие  $\gamma$ -излучения. 374.
- Структура** активных центров палладия. 536.
- водных растворов электролитов. 2265.
- и кристаллографическая характеристика электродов, влияние на электровосстановление пировиноградной кислоты. 281.
- кристаллическая мочевины. 281.
- — тиомочевины. 278.
- моноуранатов лития, натрия, калия, рубидия и цезия. 565.
- никелевых катализаторов. 1666.
- поверхности кристаллических и аморфных модификаций кремнезема. 2031.
- электрополированной поверхности. 2190.
- Теплоемкость** гидрида лития. 1760.
- диметилформамида. 2212.
- желтой окиси свинца. 1800.
- *n*-бутана и *n*-пентана. 1399.
- окиси бора. 1499.
- силицидов хрома. 135.
- систем силикагель — вода и силикагель — *n*-гексан. 252.
- твердых парафинов. 172.
- теллурида висмута. 1814.
- Теплота** адсорбции алифатических спиртов на аэросиле. 1721.
- — бензола, дифференциальная. 236.
- — на базисной грани графита. 237.
- — *n*-гексана и бензола, дифференциальная. 248.
- — пара *n*-гексана, дифференциальная. 234.
- горения металлического хрома. 130.
- —  $\text{Cr}_{1,004}\text{Si}_2$ . 133.
- —  $\text{Cr}_{2,968}\text{Si}$  и  $\text{Co}_{2,083}\text{Si}$ . 131.
- —  $\text{Cr}_{5,148}\text{Si}_3$  и  $\text{Cr}_{1,003}\text{Si}$ . 132.
- испарения формамида. 2211.
- образования йодата и бихромата натрия и хлороплатината аммония. 294.
- — неорганических соединений, метод расчета. 1853.
- — селенита бериллия. 574.
- — растворения  $\text{BeSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{BeSeO}_4$  в 1 *N* растворе KOH. 577.
- реакции первольфрамата стронция с перманганатом калия. 2177.
- Теплоты** адсорбции воды, спиртов, аммиака и метиламина. 241.
- — на базисной грани графита изоалканов, цикланов, ароматических углеводородов. 239.
- — на базисной грани графита  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ . 240.
- — *n*-гексана, *n*-гептана, *n*-октана, бензола, толуола. 243.
- горения дициклопентана, дициклопентилметана, циклопентилциклогексана, циклопентилциклогептана, дициклопентила и *транс*- $\beta$ -метилдекалена. 2316.
- испарения азеотропных растворов. 1697.



- образования, взаимосвязь в рядах  $Zn_3X_2$  и  $Cd_3X_2$ . 1728.
- образования галогенидов U, Th, Zn, Cr и  $H_3PO_4$ ,  $H_4P_2O_7$ ,  $(NH_4)_3PO_4$  и  $As_2O_5$ . 172.
- метатитанатов магния и кальция. 1395.
- силицидов хрома. 129.
- плавления галогенидов Sn, Th, Th, Ti, Na, Hg. 169.
- растворения в воде  $BeSeO_4 \cdot 4H_2O$  и  $BeSeO_4 \cdot 2H_2O$ . 576.
- диметилформамида в бензоле. 2211.
- сгорания органических соединений. 173.
- смачивания кремнезема. № 12.
- смачивания *n*-спиртами образцов аэросила и силикагелей К-2, КСК-1, КСК-2
- смешения паров пиридина и воды. 2277.
- сублимации щелочноземельных металлов. 1481.
- содержание желтой окиси свинца 1800.
- молярное окиси бериллия. 1830.
- молярное окиси лития. 1830.
- окислов титана. 772.
- содержания силицидов хрома. 134.
- термодинамика бесконечно разбавленных растворов. 2095.
- критических и закритических явлений в растворах. 2448.
- односторонних химических реакций. 1393.
- термодинамические свойства галогенидов некоторых элементов, 974.
- распределение вторичное в щелевой ячейке. № 8.
- спад при потенциале нулевого заряда, теория. 2016.
- разложение стали IX18H9T в азотной кислоте. 2280.
- эн, термический распад, № 12.
- ранаты, излучение кристаллического строения. 719.
- гидродородов автоокисление, действие анилина. 50.
- фазовые превращения, исследование интенсивности. 1752.
- фазы, выделение при охлаждении смеси  $(CH_3OH - n-C_6H_{14})$ , нагретой выше  $T_{кр}$ . 2252.
- флотация, электрическое поле пузырька при. 1453.
- фторонизация ароматических аминов. 2012.
- метилзамещенных бензола. 2011.
- паров анилина. 2010.
- фтороанилин, устойчивость в серноокислых растворах. 2494.
- функции термодинамические многоатомных газов. 142.
- учет растяжения при вычислении. 319.
- одноатомных газов. 1678.
- одноатомных и двухатомных газов. 2182.
- емосорбция атомов с участием электронов проводимости кристалла. 2376.
- на не вполне полярных кристаллах, теория. 327.
- Хрома окислы, изучение методом ЭПР. 2370.
- Хроника. Академик Михаил Михайлович Дубинин. (К шестидесятилетию со дня рождения). 225.
- Гордоновская конференция по химии поверхностей раздела в США 4—8 июля 1960 г. 476.
- Константин Григорьевич Хомяков. (К семидесятилетию со дня рождения). 228.
- Лидия Карловна Лепинь. (К 70-летию со дня рождения). 699.
- Первая всесоюзная конференция по калориметрии. 1896.
- Соломон Юльевич Елович. 1172.
- Украинская республиканская межвузовская конференция по адсорбции и методам хроматографического анализа в Одессе (24—29 мая 1961 г.).
- Цинк, анодное поведение в щелочных электролитах. 420.
- Цинка нитрат, действие  $\gamma$ -излучения. 374.
- «Черный никель», исследование процесса образования осадков. 892.
- Э. д. с. гальванического элемента, теория. 35.
- системы аллиловое горчичное масло — диэтиламин. 28.
- системы аллиловое горчичное масло — пиперидин. 27.
- цепи  $Ag | AgBr (mb) | Br_2.C$ . 342.
- элемента:  $Fe(mb) Fe^{2+}$  (расплав  $KCl + LiCl$ )  $Fe - Sb$  (жидкий сплав). 1578
- Электровосстановление алликарбинола. 1034.
- акролеина на Pd-электроде. 796.
- метакриловой кислоты. 1201.
- пировиноградной кислоты. 287.
- Электрод германиевый, реакции восстановления. 2576.
- железный, влияние в растворе щелочи. 2547.
- железный, измерение импеданса в растворах щелочи. 1343.
- калиевый стеклянный поведение в растворах солей щелочных металлов. 1258.
- кобальтовый, поведение в растворах сульфата кобальта. 98. 515.
- — — в растворах хлорида кобальта. 513.
- платиновый, поведение в расплавах силикатов. 1534.
- медный, измерение импеданса в кислом электролите. 2217.
- свинцовый, структура и кристаллографическая характеристика. 58.
- Электродиффузия в сплавах  $K - Ti$ ,  $Na - Hg$ ,  $Na - Pb$  и  $Na - Cd$ . 1125.
- Электроды биполярные. 803.
- Электрокристаллизация никеля в присутствии поверхностноактивных добавок. 2514.
- Электролиз на вращающемся дисковом электроде, теория. 1538, 1567.
- на пластинчатом электроде, теория. 1975, 2223.

- неводных растворов галогенидов олова. 90.
- сернистого марганца. 21.
- Электролит** индикаторный, установление стационарного состояния. 1778.
- Электроосаждение** железа. 1411.
- рения из сульфатно-аммиачных растворов. 660.
- хрома. 647.
- цинка из сернистых растворов, влияние температуры. 393.
- Электроперенос** в двухкомпонентных металлических системах, теория. 1921.
- в многокомпонентных металлических системах. 2228.
- Электропроводность** монооксида олова. 80.
- растворов, влияние флуктуаций, теория. 977.
- свинцовых стекол. 1935.
- систем нитрат серебра — нитрат цезия и нитрат серебра — нитрат калия. 867.
- стекол. 1478.
- удельная водных растворов хлористого калия. 1235.
- $\text{SnO}$ , изменение в процессе термообработки. 82.
- Электросинтез** озона. 407, 2078.
- Электрохимическая** полировка металлов. 1918.
- Энергия** диссоциации окислов щелочноземельных металлов. 1481.
- образования галогенидов  $\text{U}$ ,  $\text{Tl}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ , свободные. 172.
- адсорбции на графите  $n$ -алканов и  $\alpha$ -моноолефинов, потенциальная. 238.
- активации адсорбции и десорбции на неоднородных поверхностях. 126.
- — вязкого течения формамида. 2211.
- — разряда ионов водорода на кобальт-железном сплаве. 161.
- взаимодействия адсорбат — адсорбент и адсорбат — адсорбат, расчет. 236.
- диссоциации катионов в спликатных и боратных стеклах. 1478.
- квадруполь-дипольного взаимодействия. 2266.
- образования свободного бензоатного радикала. 1774.
- энергии свободной разности на медном катализаторе. 67.
- Энтальпия** метатитанатов кальция и стронция, ортосиликатов магния и железа и ферритов магния и кальция. 1999.
- образования тетрафторэтилена. № 11.
- окиси бора. 1499.
- растворов легкой и тяжелой воды, № 12.
- Энтропия** адсорбата, оценка на основании модели адсорбционного комплекса и измерений теплоемкости адсорбционных систем. 251.
- адсорбции на медном катализаторе. 67.
- гидрида лития. 1760.
- ортотитанатов стронция и бария, ортосиликатов магния и железа, ферритов магния и кальция. 1401.
- применение принципа Бертоло для расчета. 1789.
- Энтальпия**  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . 1814.
- Этилен** — этиловый спирт, фазовые и объемные соотношения в системе. 1120.
- Эффект** фотокаталитический, влияние природы газа. 2311.

## СОДЕРЖАНИЕ

|  |      |
|--|------|
| XXII съезд и задачи советской науки . . . . .  | 1    |
| 250 лет со дня рождения М. В. Ломоносова . . . . .   | 2665 |
| В. В. Ястребов и О. И. Козуленко. Прохождение взрыва газообразного озона через капилляры . . . . .   | 2666 |
| К. И. Розенталь и В. И. Веселовский. Изучение механизма электрохимического выделения кислорода на серебряном электроде при помощи изотопа кислорода $O^{18}$ . . . . . | 2670 |
| Н. К. Андреев и Б. И. Кайдымов. Термический распад нитроэфиров. III . . . . .  | 2676 |
| Е. А. Укше и П. Г. Букун. Фарадеевский импеданс свинца в расплавленных хлоридах . . . . .  | 2689 |
| Ю. Г. Папулов и В. М. Татевский. Об энергиях образования и потенциальных барьерах внутреннего вращения в X-замещенных алканах . . . . .                                | 2695 |
| В. И. Мусихин, О. А. Есин и Б. М. Теплинских. О применении твердых электролитов при измерениях э. д. с. . . . .  | 2710 |
| Р. Д. Шаповалова, В. И. Белова, А. В. Залесский и Я. Н. Герасимов. Некоторые физические свойства вольфрамов. III. . . . .  | 2713 |
| Б. В. Белогулов. Термодинамическая теория поверхностного натяжения . . . . .   | 2717 |
| Ю. А. Ткач и О. К. Давтян. Исследование механизма окисления, гидрирования и электрохимического горения на твердых катализаторах. VI . . . . .                          | 2727 |
| Н. И. Кобозев. Проблема упорядоченности и неупорядоченности энергии в химической термодинамике. I . . . . .  | 2736 |
| Н. И. Кобозев. Проблема упорядоченности и неупорядоченности энергии в химической термодинамике. II . . . . .   | 2745 |

## Краткие сообщения

|  |      |
|--|------|
| А. И. Финкельштейн. Определение порядка химической связи по междоатомным расстояниям. II . . . . .   | 2751 |
| И. Ф. Гуринович и В. И. Пайсевич-Коляда. Изучение характера водородной связи $\alpha$ , $\beta$ -спиртоокисей и некоторых ненасыщенных третичных спиртов . . . . .   | 2754 |
| Л. Н. Холпанов. К теории электролиза в условиях сочетания химической и концентрационной поляризации (распределение потенциала в диффузионном слое) . . . . .         | 2759 |
| Н. И. Ляшкевич. Криоскопический анализ в малых навесках . . . . .  | 2762 |
| Г. А. Аксельруд. Преобразования процессов диффузионного извлечения твердой фазы. . . . .   | 2766 |
| Р. В. Мерцлин, Н. И. Пикуранина и В. А. Петров. О свойствах поля расслаивания тройных систем, включающих двойную преобладающую систему. III . . . . .                | 2770 |
| В. С. Бондаренко. Образование капель на тонких нитях, покрытых цилиндрическим слоем жидкости . . . . .   | 2775 |
| В. Д. Юхтанова. О проверке формулы Эйкена при помощи вращающегося дискового электрода . . . . .  | 2778 |
| П. А. Семиохин, Н. И. Кобозев и Е. И. Пичхелаури. Взаимодействие водорода с кислородом в тихом электрическом разряде. IV. . . . .                                    | 2780 |
| М. С. Тунин и М. И. Шапаронов. Исследование гипер акустических и ультра акустических свойств растворов пиридин — бензол . . . . .                                    | 2783 |
| Л. Б. Дворкин. Точное уравнение диализа . . . . .  | 2785 |
| Б. Г. Лебедев и В. А. Левицкий. Равновесие ортосиликата никели с окисью углерода при высоких температурах . . . . .  | 2788 |
| П. А. Семерикова и А. Ф. Алабышев. Плотность некоторых расплавов системы $KF-HF$ . . . . .   | 2791 |
| П. А. Катаева и А. И. Харин. Влияние растворителя и сорта угля в кинетике адсорбции йода из потока растворов . . . . .   | 2794 |
| А. А. Цветаев, М. П. Глазунов, В. А. Киселев, Л. А. Алексеев и Р. К. Чужко. Определение энергий активации испарения с различных граней монокристалла цинка . . . . . | 2800 |

# Методы и техника физико-химического исследования

|   |      |
|---|------|
| Я. Д. Эсельвенский, Я. Фейтеки и В. А. Шалыгин. Дифференциальный метод простой перегонки для исследования равновесия жидкость — пар . . . . . | 2802 |
| А. Н. Кузнецов. Применение электронных потенциометров для регистрации кривых обычного и комплексного термического анализа . . . . .           | 2807 |
| В. Н. Скрипови В. И. Кукункин. Прибор для наблюдения предельного перегрева жидкости . . . . .   | 2811 |
| Н. Е. Шмидт. Некоторые вопросы, связанные с определением температуры превращения вещества в калориметре . . . . .                             | 2814 |

## Письма в редакцию

|  |      |
|--|------|
| С. Н. Задумкин. О зависимости избыточной поверхностной энергии капли от ее радиуса . . . . .   | 2818 |
| И. Я. Лубяницкий, Л. А. Григорьева и Я. И. Турьян. Электровосстановление 6,6-нитрогидроксииминогексановой кислоты на ртутном капельном электроде . . . . . | 2820 |
| Х. Т. Арван и Д. Н. Глебовский. О фотохимических реакциях в придиновых растворах тиазиновых красителей . . . . .   | 2822 |

## Рецензии

|   |      |
|---|------|
| А. И. Голубев, А. В. Белобжеский и Ю. Н. Михайловский. Рецензия на книгу Н. Д. Томашова «Теория коррозии и защиты металлов» . . . . . | 2825 |
| А. А. Бундель. Проблемы полупроводников . . . . .   | 2826 |
| Содержание тома XXXV за 1961 г. . . . .   | 2828 |
| Авторский указатель к XXXV тому за 1961 г. . . . .  | 2847 |
| Предметный указатель к XXXV тому за 1961 г. . . . .   | 2866 |



## CONTENTS

|   |      |
|---|------|
| The XXII Congress of CPSU and the tasks of the Soviet Science . . . . .   | I    |
| 250 Anniversary of M. V. Lomonosov's Birthday . . . . .   | 2665 |
| V. V. Yastrebov and O. I. Kozunenko. Passage of Gaseous Ozone<br>Detonation through a Capillary . . . . .   | 2666 |
| K. I. Rosental' and V. I. Veselovskii. The Mechanism of Oxygen<br>Evolution on a Silver Electrode Investigated with the Aid of the $O^{18}$ Oxygen<br>Isotope . . . . . | 2670 |
| K. K. Andreev and B. I. Kaidymov. Thermal Degradation of Nitro<br>Esters. III . . . . .   | 2676 |
| E. A. Ukshe and N. G. Bukun. The Faradaic Impedance of Lead in Molten<br>Chlorides . . . . .  | 2689 |
| Yu. G. Papulov and V. M. Tatevskii. Energies of Formation and<br>Potential Barriers of Internal Rotation of X-Substituted Alkanes . . . . .                             | 2695 |
| V. I. Musikhin, O. A. Esin and B. M. Lepinskikh. The Use<br>of Solid Electrolytes in EMF Measurements . . . . .   | 2710 |
| R. D. Shapovalova, V. I. Belova, A. V. Zaleskii and Ya.<br>G. Gerasimov. Some Physical Properties of Tungstates. III . . . . .  | 2713 |
| B. V. Belogurov. Thermodynamic Theory of Surface Tension . . . . .  | 2717 |
| Yu. A. Tkach and O. K. Davtyan. Studies in the Mechanism of Oxida-<br>tion, Hydrogenation and Electrochemical Combustion on Solid Catalysts. VI . . . . .               | 2727 |
| N. I. Kobozev. The Problem of the Ordering of Energy in Chemical Thermodyna-<br>mics. I . . . . .   | 2736 |
| N. I. Kobozev. The Problem of Ordering of Energy in Chemical Thermody-<br>namics. II . . . . .  | 2745 |

## Short Communications

|  |      |
|--|------|
| A. I. Finkel'shtein. Determination of Chemical Bond Order from Inter-<br>atomic Distances. II. . . . .   | 2751 |
| I. F. Gurinovich and V. I. Pansevich-Kolyada. A Study of the<br>Nature of the Hydrogen Bond in $\alpha, \beta$ -Alcoholic Oxides and Some Unsatu-<br>rated Tertiary Alcohols . . . . .                 | 2754 |
| L. P. Kholpanov. Theory of Electrolysis under Conditions of Combined<br>Chemical and Concentration Polarization (Distribution of the Potential in the<br>Diffusion Layer) . . . . .                    | 2759 |
| N. I. Lyashkevich. Cryoscopic Analysis with Small Samples . . . . .  | 2762 |
| G. A. Axel'rud. Transformation of the Diffusional Extraction of the Solid<br>Phase. I. . . . .   | 2766 |
| R. V. Mertslin, N. I. Nikurashina and V. A. Petrov. On the Pro-<br>perties of the Field of Separation of Ternary Systems Containing a Predo-<br>minating Binary System . . . . .                       | 2770 |
| V. S. Bondarenko. Formation of Drops on Thin Fibers Covered with a Cy-<br>lindrical Layer of Liquid . . . . .  | 2775 |
| V. D. Yukhtanova. The Test of Eucken's Formula with the Aid of a Rota-<br>ting Disc Electrode . . . . .  | 2778 |
| I. A. Semiokhin, N. I. Kobozev and E. N. Pitskhelauri.<br>Reaction of Hydrogen and Oxygen in the Silent Electrical Discharge. IV . . . . .   | 2780 |
| M. S. Tunin and M. I. Shakhparonov. Investigation of the Hyper-<br>acoustic and Ultra-acoustic Properties of Pyridine — Benzene Solutions . . . . .  | 2783 |
| L. B. Dvorkin. Exact Equations of Dialysis . . . . .   | 2785 |
| B. G. Lebedev and V. A. Levitskii. Equilibrium Study of the Reduc-<br>tion of Nickel Orthosilicate by Carbon Monoxide at High Temperatures . . . . .   | 2788 |
| I. A. Semerikova and A. F. Alabyshev. The Density of Some KF ·<br>HF Melts . . . . .   | 2791 |
| N. A. Kataeva and A. N. Kharin. The Effect of the Solvent and of the Type<br>of Carbon in the Kinetics of Iodine Adsorption from the Solution Flow . . . . .   | 2794 |
| A. A. Tsvetaev, M. P. Glazunov, V. A. Kiselev and L. A. Alek-<br>seev, R. K. Chuzhko. Determination of the Activation Energy of<br>Vaporization from the Various Faces of a Zinc Monocrystal . . . . . | 2800 |

# Physicochemical Apparatus and Methods

|   |      |
|---|------|
| Ya. D. Zelvenskii, Ya. Foitek and V. A. Shalygin. Differential Simple Distillation Method for the Investigation of Liquid — Vapor Equilibrium . . . . . | 2802 |
| A. K. Kuznetsov. The Application of Electronic Potentiometers for Recording Curves of Ordinary and Combination Thermal Analysis . . . . .               | 2807 |
| V. P. Skripov and V. I. Kukushkin. Apparatus for Observing the Limit of Superheating of Liquids . . . . .   | 2811 |
| N. E. Schmidt. Some Problems Connected with the Determination of the Transition Temperature of a Substance in a Calorimeter . . . . .                   | 2814 |

## Letters to the Editor

|  |      |
|--|------|
| S. N. Zadumkin. The Dependence of Excess Surface Energy of a Drop on Its Radius . . . . .  | 2818 |
| I. Ya. Lubyantitskii, L. A. Grigorieva and Ya. I. Tur'yan. Electroreduction of 6,6-Nitrohydroxyliminohexanoic Acid on the Dropping Mercury Electrode . . . . . | 2820 |
| Kh. L. Arvan and D. N. Glebovskii. Photochemical Reactions in Pyridine Solutions of Thiazine Dyes . . . . .  | 2822 |

## Reviews

|   |      |
|---|------|
| A. I. Golubov, A. V. Belobzheskii and Yu. N. Mikhailovskii. Review of the Book by N. D. Tomashev «The Theory of the Corrosion and Protection of Metals» . . . . . | 2825 |
| A. A. Bundel'. Problem of Semiconductors . . . . .  | 2826 |





